Série N° 4475
N° D'ORDRE 5323

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Ernest MARÉCHAL

PREMIÈRE THÈSE

Etude de dérivés substitués de l'indène, de leur polymérisation et de leur copolymérisation cationiques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 30 Mars 1965 devant la Commission d'examen

MM.	CHAMPETIER	Président
	NORMANT	Examinateurs
	SIGWALT	
	PASTOUR	Membre invité

Série N° 4475
N° D'ORDRE 5323

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Ernest MARÉCHAL

PREMIÈRE THÈSE

Etude de dérivés substitués de l'indène, de leur polymérisation et de leur copolymérisation cationiques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 30 Mars 1965 devant la Commission d'examen

MM.	CHAMPETIER	Président
	NORMANT	Examinateurs
	SIGWALT	
	PASTOUR	Membre invité

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

A Monsieur le Professeur G. CHAMPETIER, Membre de l'Institut
en témoignage de mon admiration et de ma gratitude.

A Monsieur le Professeur P. SIGWALT
en témoignage de ma profonde reconnaissance.

A la mémoire de mon Père.

A ma Mère; à ma Femme; à mes Enfants.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546825_0028

Je tiens à exprimer à Monsieur le Professeur CHAMPETIER, Membre de l'Institut, toute ma gratitude pour avoir accepté de diriger ce travail et pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée.

Je voudrais remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur Pierre SIGWALT qui a dirigé mes recherches avec une bienveillante sollicitude, ainsi que Monsieur le Professeur Henri NORMANT qui a accepté de faire partie de mon Jury.

J'exprime à Monsieur le Professeur Paul PASTOUR, Directeur de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen, ma profonde reconnaissance pour avoir accepté d'être membre de mon Jury et avoir mis à ma disposition les Laboratoires de son Etablissement.

Je remercie Monsieur René BASQUIN, Directeur de l'Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technique, de m'avoir autorisé à travailler dans les Laboratoires de cette Ecole durant ma première année de recherches.

J'adresse mes remerciements à tous ceux qui m'ont apporté leur aide au cours de ce travail, tout particulièrement à Monsieur Jean-Jacques BASSELIER, qui a accepté d'enregistrer les spectres de résonance magnétique nucléaire et m'a guidé dans leur interprétation.

Je remercie enfin tous mes camarades du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de la Faculté des Sciences de Paris et spécialement Monsieur Jean Pierre VAIRON, qui ne m'a pas ménagé sa collaboration dans le domaine de la spectrographie infra-rouge.

(Janvier 1965)

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

- P R O F E S S E U R S -

Doyen... M. ZAMANSKY

BRELOT	T	Analyse supérieure
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparée
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
PREVOST	T	Chimie organique
WYART	T	Minéralo & Cristallo
TESSIER	T	Zoologie
MANGENOT	T	Biologie végé (Orsay)
AUGER	T	Physique quantique et relativité
MONNIER	T	Physiologie générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique ENS
CARTAN	T	Marhématiques ENS
LAFFITTE	T	Chimie générale
N...	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du globe
Mle COUSIN	T	Biologie animale SPCN
CHRETIEN	T	Chimie minérale
BOCQUET	T	Zoologie
KASTIER	T	Physique ENS
EPHRUSSI	T	Génétique
RIVIERE	T	Géologie SPCN & Sédiment (Orsay)
GAUTHERET	T	Biologie végétale PCB
LUCAS R.	T	Recherches physiques
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire
ARNULF	T	Optique appliquée
MORAND	T	Physique enseignement
SOLEILLET	T	Physique PCB
FORTIER	T	Mécanique exp des fluides
DRACH	T	Zoologie
QUENEY	T	Météo & Dynamique atmos
GALLIEN	T	Embryologie
EICHORN	T	Botanique
DE CUGNAC	T	Biologie végétale SPCN
Mle CAUCHOIS	T	Chimie Physique
THELLIER	T	Physique du globe
L'HERITIER	T	Biologie générale Orsay
GRIVET	T	Radioélectricité Orsay
PONCIN	T	Mécanique Générale
DU BREIL	T	Arth & Théorie des nombres
QUELET	T	Chimie Organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
JUNG	T	Géologie
TRILLAT	T	Microscopie et diffrac-élec
WIEMANN	T	Chimie Organ & structu
JACQUINOT	T	Spectrocospie & Physique céleste (Orsay)
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T	Théorie physique
AMIEL	T	Chimie Générale
HOCART	T	Minéral & Cristal
J.P. MATHIEU	T	Physique optique
COUTEAUX	T	Cytologie
MAY	T	Zoologie
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie
FELDMANN	T	Biologie végétale marine
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay)
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des probabilités & Physiques mathématique:
SCHWARTZ	T	Calcul dif & Intégral
CHOUARD	T	Physiologie végétale
MALAVARD	T	Aviation (technique aéro
NORMANT	T	Synthèse organique
BENARD	T	Chimie minérale
BUVAT	T	Botanique ENS
DUGUE	T	Statistique mathématique:
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiologie végé appli
MARECHAL	T	Optique Théo & appli
KIRMANN	T	Théories chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
Mle LE BRETON	T	Physio de la nutrition
LELONG	T	Appli de l'ana à la géom
DEVILLERS	T	Anatomie & Histo compa
EHRESMANN	T	Topologie algébrique
FRANCON	T	Physique SPCN
GLANGEAUD	T	Géogra phys & Géol
DODEMENT	T	Mathématiques MGP
PISOT	T	Technique math de la phy:
ROCH	T	Géologie
SCHATZMANN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Géologie générale
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique MGP
RIZET	T	Génétique Orsay
ROUTHIER	T	Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T	Physique théorique
DIXMIER	T	Mathématiques MPC

SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Eléctrotechn géné
BRUSSET	T	Chimie systématique
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme CHAIX	T	Chimie biologique
Mme HUREL PY	T	Biologie végétale PCB
PANNETIER	T	Chimie Générale
BRUN	T	Mécanique des fluides I
LEDERER	T	Chimie biologique (Orsay)
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (agréga)
Mme LELONG	T	Math II ENS
BELLAIR	T	Géologie SPCN
COTTE	T	Physique électricité
DUBOIS J.E.	T	Chimie organique
LAMOTTE	T	Zoologie ENS
MICHEL A.	T	Chimie minérale(Orsay)
OLMER	T	Energétique générale
ROUAULT	T	Electricité (Orsay)
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie Physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER	T	Physiologie comparée
CAMUS	T	Physio végé
CASTAING	T	Physique II thermo (Orsay)
CURIEN	T	Minéralo & Cristal
MOYSE	T	Physio végé (Orsay)
Mme CHARNIAUX-COTTON	T	Evolution des êtres organisés
POSSOMPES	T	Zoologie
PULMANN	T	Chimie Quantique
TEILLAC	T	Physique nuc & radioactivité (Orsay)
TONNELAT	T	Bio physico chim (Orsay)
VILLE	T	Econométrie
WILLEMART	T	Chimie PCB
DODE	T	Chimie (Orsay)
FREYMANN	T	Recherches physiques
GUINOCHET	T	Biolo végé SPCN (Orsay)
ROLLET	T	Chimie minérale
Mle JOSIEN	T	Chimie SPCN
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique & Théorie des groupes
ARNOULT	T	Electronique (Orsay)
CHAPELLE	T	Physique I (Orsay)
DELANGE	T	Mathématiques I (Orsay)
DENY	T	Mathé géné (Orsay)
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides
LUCAS	T	Géologie
ALLARD	T	Chimie Physique
BERTHELOT	T	Physique des particules fondamentales (Orsay)
BRICARD	T	Météor & Physique de l'at-
Mme. ALBE FESSARD	T.	Psycho physio
FRIEDEL	T.	Physique des solides (Orsay)
M. JULIA	T	Etudes des moléculaires complexes
LENDER	T	Biologie animale SPCN (Orsay)
MAGAT	T	Physico chimie des radio éléments
Mle QUINTIN	T	Electrochimie
MONOD	T	Chimie du métabolisme
BENOIT	T	Physico animale (Orsay)
DE POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
LEMEE	T	Ecologie végétale (Orsay)
GUERIN	T	Chimie MPC (Orsay)
CHATELET	T	Chimie PCB
JEAN	T	Physio nucléaire (Orsay)
MATTLER	T	Physique SPCN
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay)
BERTEIN	T	Electronique (Orsay)
BOUISSIERES	T	Radiochimie
Mme COUTURE	T	Thermo et méca physique
ELLEMBERGER	T	Géologie des grandes régions du globe (Orsay)
FRANC	T	Biologie animale PCB
SCHNELL		Botanique tropicale
STLKOWSKI	T	Physiologie végétale
ACHER	T	Chimie biologique
BAUDOIN	T	Biologie animale PCB
BEAUMONT		Biologie animale SPCN
BLAMONT		Géophysique ionosphère
BOUREAU	T	Botanique
CURIE D.		Physique MGP
DURAND DELGA	T	Géologie
FREON	T	Chimie organique (Orsay)
HELLER	T	Physiologie végétale
TORTRAT	T	Calcul des probabilités
CAILLEUX	T	Géologie SPCN
MAGNAN		Physique électricité
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appli. à la chimie théo & à la phy. nucléaire
Mle FOURCROY		Biologie végétale SPCN
Mme CHOQUET BRUHAT		Mécanique analytique & méca célewte
Mle VEIL	T	Physiologie générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Méca phys & expérimentale
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay)
BROCHARD	T	Physique PCB (Orsay)
CABANNES	T	Mécanique générale

LESIEUR	T	Math I (Orsay)
MAZET	T	Méca géné (Orsay)
CAIRE		Géogra Physique & géo dynami
COMOLET		Méca des fluides
CORABOEUF	T	Physio animale (Orsay)
DELLOUE	T	Physique de l'exosphère
GORENFLOT		Botanique II (Orsay)
HOUILLON		Biologie animale PCB
JULLIEN J.		Chimie SPCN (Orsay)
MALGRANGE	T	Technique mathé de la phys ors
OLIVIER		Antropologie
NOZERAN	T	BotaniqueII (Orsay)
BLANC-LAPIERRE	T	Physique ENS (Orsay)
CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay)
KAHANE	T	Mathématiques (Orsay)
SAMUEL	T	Math ENS féminines
KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay)
THIRY	T	Méca céleste
ABELES		Physique SPCN
AMAT	T	Physique PCB
AUBOIN	T	Géologie
Mme BENOIT-GUEUTAL	T	Physique nucléaire & radioactivité (Orsay)
BOUGIS		Biologie marine Villefranche-S/-Mer
BRUHAT	T	Math MPC
BRUNN	T	Géologie histor.(Orsay)
CHABBAL	T	Physique MGP (Orsay)
DEHEUVELS	T	Math propé
D'ESPAGNAT	T	Physique théorique(Orsay)
FURON	T	Géologie SPCN
Mme GANS	T	Génétique
GENEVES		Biologie végétale PCB
GUILBERT		Physique CUS Orléans
HUPE	T	Pétrographie
HOLLANDE	T	Biolo Géné
LIONS	T	Analyse numérique
HAITTE	T	Chimie PCB
MEYER		Physique propé
NICOLAS		Géologie appliquée
PANICEL		Biologie générale
RAVIER		Pétrographie
ROSEAU	T	Méca théorique des fluides
ROUBINE		Electronique
SILBER	T	Chimie PCB
UEBERSFELD	T	Electronique
YVON	T	Théories physiques
HERVE	T	Mathématiques
NERON	T	Math MPC (Orsay)
Mme PECKER WIMEL	T	Astrophysique
BALKANSKY		Physique MPC
LE CORRE	T	Electricité
DELCROIX	T	Physique Théor (Orsay)
GOURDIN		Physique Théor (Orsay) des hautes énergies
LEHMANN	T	Phys exp des hautes énergies
NATAF	T	Physique nucléaire & radioactivité (Orsay)
ECHALIER		Biologie animale PCB
BARRAUD		Physiolo cellulaire
LIORET		Physiologie végé (Orsay)
DARS		Géologie structurale & Géolo appli
CAMEFORT	T	Botanique (agrégation)
VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle
BLAQUIERE		Electronique (Orsay)
ARNOUS	T	Physique théorique
TATIBOUET		Chimie (CSU Orléans)
	T	Math propé (Orsay)
GAUDEMAR		Chimie propé
PEREZ Y JORBA		Physique Exp des hautes énergies (Orsay)
DAVID	T	Chimie (agrégationOrsay)
BROUSSE	T	Mécanique théorique
ROSCH	T	Astronomie
GUY	T	Physique expérimentale
LAZARD		Math MPC
MOREL Pierre		Physique MPC
ARSAC		Programmation
LEFEBVRE		Chimie MPC
CHAPEVILLE		Biochimie
BENOIT		Physique CPEM
RIO		Chimie CPEM
JAUZEIN		Géologie ENS
PREVOST Geor		BV CPEM
FAVARD P.		BA CPEM
VILKAS		Chimie CPEM
Mle FICINI		Chimie CPEM
LEQUEUX		Astronomie
COHEN TANNOUDJI		Physique MPC
TAVERNIER		Physique MPC
Mme ROIZEN		Physique MPC
DURAND M.		BA SPCN
PASCAUD		Physiologie
Mme PETIT		BA CPEN
BROUSSE		Géologie (Orsay)
CAGNIAC		Physique agrégation(Ors.
LEBERRE		Zoologie (Orsay)
SCHEFFER		Microbiologie (Orsay)
de GENNES		Physique des solides (Orsay)
RIOU		Phys nuclé exp (Orsay)
CLAUSER		Chimie biolo (Orsay)
CHEVALLIER		Physio animale (Orsay)
JANCOVICI		Physique atomique(Orsay)
FALK-VAIRANT		Physique nucléaire(Ors.)
FETIZON		Chimie propé (Orsay)
CERF		Mathématiques (Orsay)

INTRODUCTION

L'indène est susceptible de se polymériser soit sous l'influence de la chaleur, soit par action d'amorceurs cationiques : acides protoniques comme l'acide sulfurique ou encore acides de Lewis, tels que le tétrachlorure de titane, le pentachlorure d'antimoine, le tétrachlorure d'étain, le trifluorure de bore.

La polymérisation thermique (1) (2) donne de très faibles masses moléculaires. Longtemps les résultats obtenus par amorçage cationique ont été aussi très médiocres. En 1920 Whitby et Katz (3) en utilisant le pentachlorure d'antimoine ont obtenu des degrés de polymérisation au maximum égaux à 25. En 1929, Staudinger et Coll. (4) ont comparé divers amorceurs : acide sulfurique, pentachlorure d'antimoine, tétrachlorure de titane, tétrachlorure d'étain et étudié systématiquement la polymérisation par le tétrachlorure d'étain. Les opérations menées à — 80° C dans le toluène ont donné 3.600 pour la masse molaire la plus élevée.

Cette faible réactivité était attribuée à la substitution de la double liaison en α et β et au caractère cyclique du monomère.

Dès 1959, Sigwalt (5) (6) a annoncé l'obtention de masses moléculaires beaucoup plus élevées (de l'ordre du million, avec des viscosités intrinsèques atteignant 2) par polymérisation dans le chlorure de méthylène à — 72° C à l'aide de différents amorceurs : tétrachlorure de titane, tétrachlorure d'étain, trifluorure de bore, pentachlorure d'antimoine, acide sulfurique.

Dans un autre domaine, celui du styrolène, Overberger et M. Pearce, publiaient (7) une étude sur l'influence de substituants alcoyle sur la polymérisation cationique du styrolène, la substitution en α par un groupe méthyle augmente la réactivité du monomère, en β elle la diminue. En ce qui concerne le groupe éthyle, que sa position soit en α ou en β les résultats obtenus se limitent à des dimères ou trimères. Cet échec est attribué essentiellement à des raisons stériques.

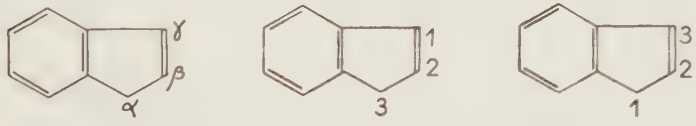
Nous nous sommes proposés d'étudier l'influence des substituants alcoyle sur la polymérisation de l'indène. Nos essais ont porté sur le groupe méthyle en 1, 2 ou 3. Le méthyl - 1 indène a donné des polymères de viscosité intrinsèque, (η) 100 ml/g = 0,14 au maximum. Le méthyl - 2 indène n'est polymérisé qu'en présence d'un cocatalyseur. Le méthyl - 3 indène n'a donné que des dimères ou trimères. Nous avons étudié alors systématiquement les copolymères de l'indène, avec chacun des 3 monomères précédents. Enfin des essais de polymérisation ont porté sur des mélanges d'isomères monométhylés, diméthylés et monoéthylés.

Les dérivés méthylés de l'indène, nous ayant donné surtout des bas poids moléculaires, nous nous sommes adresssés au bi-indényle 1,1' qui a donné d'excellents résultats, puisque nous avons obtenu des polymères de viscosité intrinsèque supérieure à 1.

PRÉPARATION ET ÉTUDE DES MONOMÈRES

GÉNÉRALITÉS

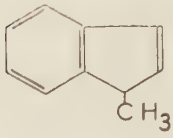
Les dérivés monométhylés de l'indène, à l'exception de l'isomère 3, ont été très peu étudiés. Ce n'est que tout récemment que le méthyl - 1 indène a été réellement synthétisé. Entre temps, nous nous étions adressés à une réaction de méthylation qui pensions-nous, pouvait mener au méthyl - 1 indène (action de l'iodure de méthyle sur l'indène sodé). La spectrographie infra-rouge et la résonance magnétique nucléaire nous ont montré qu'on obtenait en fait un mélange d'isomères 1 et 3. Nous avons décrit en détail le mélange obtenu dans cette réaction, car il a fait l'objet d'une de nos études de polymérisation. La répétition de cette opération de méthylation nous a mené à des indènes diméthylés et triméthylés. Nous avons relevé dans toutes nos études bibliographiques, une grande variété de numérotations du cycle indénique :



C'est cette dernière nomenclature, définitivement adoptée, que nous avons choisie.

Le bi-indényle-1,1' a été préparé par Courtot et Grignard en 1916. Depuis aucune autre communication n'a été faite. Ceci est sans doute dû à ce que, malgré le très bon rendement donné par les auteurs, (90 %) on ne peut synthétiser que de très petites quantités de produit à chaque opération. Nos tentatives de synthèse à l'aide de la technique de Grignard et Courtot ne nous ont donné que de très faibles quantités de produit. Nous avons mis au point deux méthodes de synthèse, qui nous permettent d'obtenir aisément de grandes quantités de monomère.

MÉTHYL - 1 INDÈNE

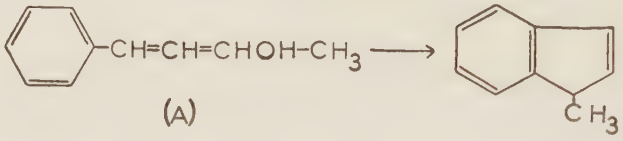


I. - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE :

Ce n'est que très récemment que le méthyl - 1 indène a pu être préparé à l'état pur. Beaucoup de communications relatives au méthyl - 1 indène concernent en fait le méthyl - 3 indène.

1°) L. Ruzicka (8) publie sous le nom de méthyl α indéne la préparation classique du méthyl - 3 indène (indanone - 1 + iodure de méthyl magnésium, puis déshydratation du méthyl - 1 indanol - 1 obtenu). Le corps est présenté par les Chemical Abstracts (9) sous le nom de méthyl - 1 indène.

2°) Kenneth N. Campbell (10) donne une préparation d'un méthyl-indène auquel il attribue la structure de l'isomère 3 et que les Chemical Abstracts relèvent sous le nom de méthyl - 1 indène. La préparation consiste en la cyclisation par l'acide phosphorique du phényl - 1 hydroxy - 3 butène (A), il est certain que cette réaction conduit en principe au méthyl - 1 indène.



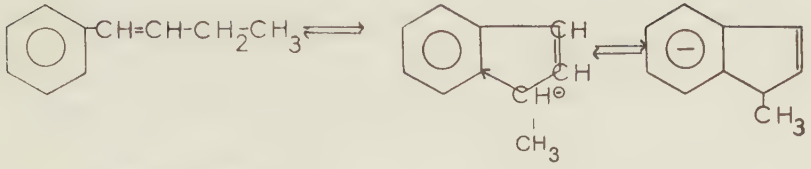
mais l'indice donné : $n_D^{20} = 1{,}5956$ ne peut être retenu : tous les méthyl-indènes présentant par rapport à l'indène un abaissement d'indice.

3°) William E. Parham (11) publie sous le nom de méthyl - 1 (3) indène, un composé d'indice $n_D^{25} = 1{,}5587$ qui est essentiellement du méthyl - 3 indène.

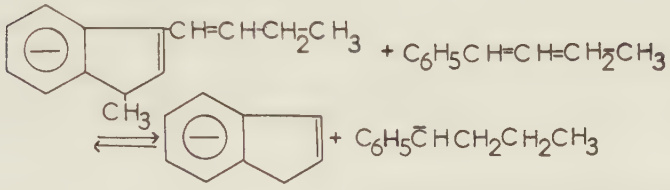
Nous en reparlerons à propos du méthyl - 3 indène.

4°) Shabtai (12) étudie entre autres la condensation de l'éthyl β styrène avec le toluène sous l'action du potassium. Il signale la formation du méthyl - 1 indène (11,6 %) par les réactions suivantes.

α) *Alcoylation intramoléculaire :*

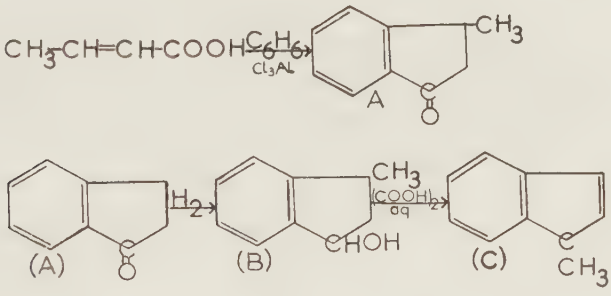


β) *Transfert d'hydrure*



5°) Théodore L. Yarboro (13) semble le premier avoir préparé le méthyl - 1 indène pur, les autres publications n'ont fait que confirmer la structure avancée avec au plus une légère modification expérimentale.

Par condensation entre l'acide crotonique et le benzène en présence de chlorure d'aluminium on obtient la méthyl - 3 indanone (A) qui par réduction avec l'hydrure d'aluminium et de lithium donne le méthyl - 3 indanol - 1 (B). La déshydratation de cet alcool conduit au méthyl - 1 indène (C).



Yarboro donne pour les constantes physiques du méthyl- 1 indène les valeurs suivantes :

$E_{3,75}$: 55 - 56° C; $E_{735,1}$: 185,9° C; $n_D^{20} = 1,5565$; $d_4^{20} = 0,9635$

6°) Très récemment d'autres chercheurs : Bergson (14), Hawdon (15) Weidler (16) ont publié des travaux relatifs au méthyl - 1 indène, nous aurons l'occasion de les étudier d'une façon plus approfondie lors de notre étude des spectres de résonance magnétique nucléaire de ces produits. Enfin en 1962, Christol (17) a publié un travail sur le méthyl - 1 indène, qui ne diffère en aucun point de celui de Yarboro.

Disons simplement que le mode de réduction de l'alcool utilisé par A. Hawdon est l'hydrogénation catalytique sur chromite de cuivre. L'auteur signale la formation de traces d'indane ce qui est normal, puisque les catalyseurs à base de chromite de cuivre peuvent être utilisés pour passer de l'indanol à l'indane par hydrogénation. L'auteur élimine l'indane par la méthode de la zone fondue. Pour éviter cet inconvénient, nous nous sommes adressés seulement à la réduction par l'hydrure d'aluminium lithium, préconisée par Yarboro.

II. - PRÉPARATION DU PRODUIT :

Nous avons rigoureusement suivi la méthode de Yarboro dont nous allons donner les détails expérimentaux. Les corps intermédiaires (méthyl - 3 indanone - 1 et méthyl - 3 indanol - 1) étaient isolés mais non étudiés au point de vue structural. Nous en donnons par ailleurs les spectres infra-rouge et de résonance magnétique nucléaire.

1° - *Préparation de la méthyl - 3 indanone :*

La méthode que nous nous avons employée est celle de Koelsch (18) condensation du benzène et de l'acide crotonique : 500 ml de benzène et 68 g d'acide crotonique sont traités au reflux par 318 g de chlorure d'aluminium durant 5 heures (la solution benzénique d'acide crotonique : 68 g dans 200 ml doit être introduite très doucement sur le chlorure d'aluminium et le benzène restant, la réaction étant très vive). Après hydrolyse sur glace, la couche organique est distillée et la méthyl - 3 indanone passe à 132 - 137° sur 15 mm.

Rendement : 80 %

Il se forme en plus 4 % d'acide phényl butyrique.

Analyse :

Calculé % : C = 82,19; H = 6,85 Trouvé % : C = 82,10; H = 6,59

Semi carbazone F = 229° (Lit.) F = 230 - 31°

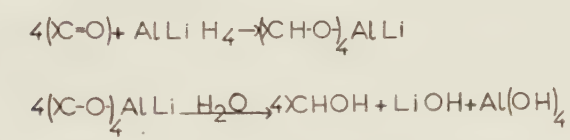
Oxime F 142° (Lit.) 141 - 5°

Notons que ce corps incolore jaunit à la lumière sur un intervalle de temps de 15 à 20 minutes après la distillation.

2° - *Réduction de la méthyl - 3 indanone - 1 -*

Nous avons employé comme agent réducteur l'hydrure d'aluminium lithium selon la technique de Nystrom et Brown (19). La réduction est menée dans le tétrahydrofurane distillé sur sodium, et séché juste avant usage sur l'hydrure lui-même.

La réaction générale de réduction des composés carbonylés par ce réactif est :



Selon Nystrom et Brown nous avons traité au reflux (10 minutes) 1,75 mole de cétone par 0,5 mole d'hydrure dans 600 ml de tétrahydrofurane. La solution de cétone doit être introduite très doucement. L'hydrolyse est faite par de l'eau glacée.

Par distillation de la couche organique, on obtient le méthyl - 3 indanol - 1 qui cristallise immédiatement.

Rendement : 90 % F : 68 - 9° C (lit. 70° C); E_9 = 110 - 112° C

Analyse : Calculé % : C = 81,08; H = 8,11
Trouvé % : C = 81,12; H = 8,12

3° - *Déshydratation du Méthyl - 3 Indanol - 1 :*

Nous avons opéré comme Yarboro en traitant l'alcool par une solution aqueuse d'acide oxalique à 10 % au reflux. Le temps de reflux et la quantité d'alcool traité par unité de volume de solution oxalique ne sont pas précisés. Nous avons trouvé comme meilleures conditions 15 g d'alcool traités par 13 g d'acide oxalique (bihydraté) dans 130 ml d'eau.

La couche organique est aussitôt lavée et distillée sous vide.

Rendement : 45 % E_3 = 51° C; E_{6-7} = 71° C; n_D^{20} = 1,5565

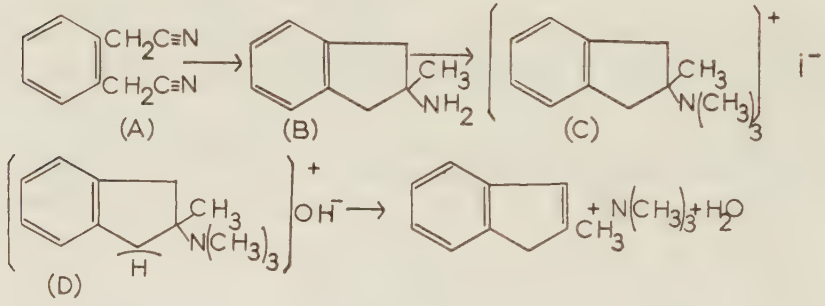
(Rappelons que Yarboro trouve n_D^{20} = 1,5565 et Hawdon 1,5567)

MÉTHYL - 2 INDÈNE

I. - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE :

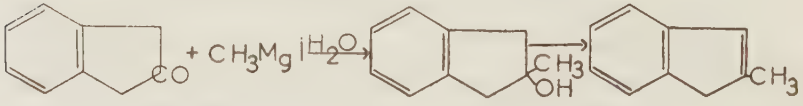
Trois communications sont relatives à ce corps.

1°) Braun (20) part du dinitrile de l'acide O. phénylène diacétique (A) et par réduction obtient l'amino - 2 méthyl - 2 indane (B). Il forme l'iodure d'ammonium quaternaire (C), passe à la base (D) et la décompose.



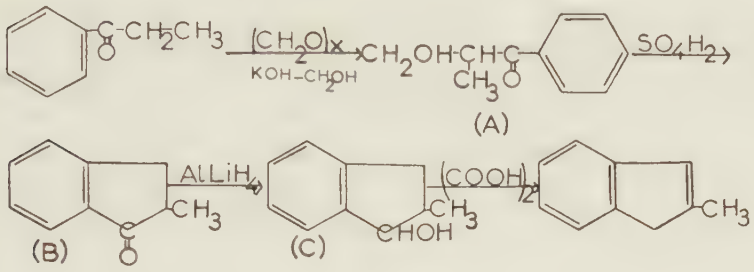
L'indice donné $n_D^{14} = 1{,}57574$ est nettement supérieur à ceux des autres auteurs et à celui que nous avons trouvé.

2°) L. Ruzicka (8) part de l'indanone - 2 qu'il condense avec l'iodure de méthyl magnésium pour obtenir le méthyl - 2 indanol - 2 qu'il déshydrate sur charbon végétal à 220° ou par l'acide naphtalène sulfonique à 140° (durant 15 minutes).



3°) Théodore L. Yarboro (13) part de la propiophénone qu'il traite en présence de potasse par le trioxyméthylène pour obtenir la β méthylolpropiophénone (A). Par action de l'acide sulfurique

concentré, (A) est cyclisé en méthyl - 2 indanone - 1 (B). (B) est hydrogéné en méthyl - 2 indanol - 1 (C) qui est déshydraté en méthyl - 2 indène.



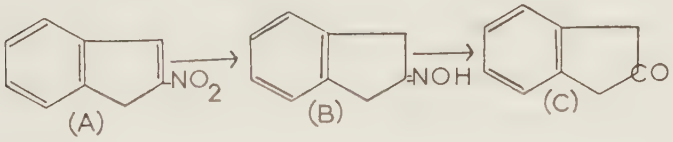
Nous avons adopté la méthode de Ruzicka (8) qui consiste à faire agir l'indanone - 2 sur l'iodure de méthyl magnésium. En ce qui concerne la préparation de *l'indanone - 2* plusieurs méthodes sont citées dans la littérature :

1°) *A partir du nitro - 2 indène* (21)

Le nitro - 2 indène (A) s'obtient en traitant de l'acide sulfurique concentré sur lequel surnage une solution d'indène dans l'éther de pétrole, par une solution de nitrite de sodium.

Le rendement donné est de 45 %. Nous avons obtenu au mieux 40 % de nitro - 2 indène F = 141 °.

Le nitro - 2 indène est réduit en oxime (B) par le zinc en poudre et l'acide acétique. Traitée par l'acide sulfurique étendu, (B) donne l'indanone (C).

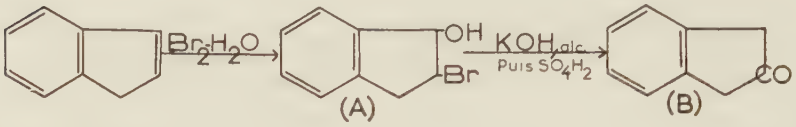


2°) *A partir du bromo 2 hydroxy 3 indane* (22) (23)

Le bromo - 2 hydroxy - 3 indane (A) est préparé par agitation d'une solution aqueuse de brome avec de l'indène.

Rendement 92 % F = 128 - 30°.

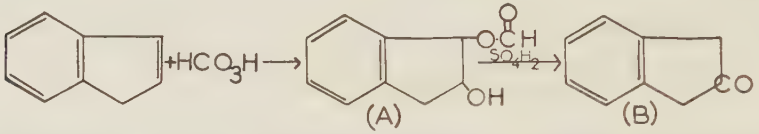
(A) est converti en indanone (B) (22) et (24) par reflux avec de la potasse alcoolique, puis traitement par SO_4H_2 à 20 %.



F : Pfeiffer (23) : 60 - 61° C L.S. Walters (24) : 58 - 59° C

3°) *A partir de l'ester monoformique de l'indane diol 2 - 3 :* (25) (26) (27)

L'indène traité par l'acide performique (H_2O_2 + HCOOH) donne l'ester monoformique de l'indane diol 2 - 3 (A). (A) par hydrolyse sulfurique donne l'indanone - 2 (B).



English et Gregory (26) donnent la technique générale de préparation des monoesters par action de l'acide performique sur les doubles liaisons carbone-carbone. Ils emploient de l'acide formique pur et de l'eau oxygénée à 90 %. Dans tous les cas ils préparent séparément la solution performique à laquelle ils ajoutent la totalité du composé insaturé à traiter. Après mise en émulsion, ils portent le mélange à la température de réaction.

Mousseron (25) applique, avec quelques modifications, cette méthode à l'indène, et sans isoler l'ester le traite directement par l'acide sulfurique pour obtenir l'indanone - 2. Sur notre demande cet auteur a bien voulu nous préciser dans quelles conditions il avait opéré :

Dans un ballon à 4 tubulures (agitateur, thermomètre, ampoule à brome et réfrigérant) on place :

— 2 moles (185 g) d'acide formique à 98 %.
— 0,6 mole (69,5 g) d'indène fraîchement redistillé.

On porte le mélange à 60° et ajoute goutte à goutte par l'ampoule à brome, en agitant, 80 ml d'eau oxygénée à 110 volumes (34 %) de telle sorte que la température oscille entre 55° et 60° (cela en refroidissant). Après addition on poursuit l'agitation 1 heure en maintenant la température à 60°.

On transvase dans un ballon de Claisen et, au bain marie, sous vide (20 mm Hg) on chasse l'excès d'acide formique. Le résidu est alors repris avec 200 ml d'H_2SO_4 à 15 ou 20 % et hydrolysé au reflux pour donner l'indanone - 2.

Dans Organic Syntheses (27) les auteurs introduisent l'indène dans le mélange peroxyde d'hydrogène à 30 %, acide formique pur. Comme pour la préparation de Mousseron, on doit chasser l'acide formique après réaction (sous vide de 20 à 30 mm). L'ester a été isolé mais ne semble pas avoir été purifié, ses caractéristiques ne sont pas données. L'hydrolyse est faite par de l'acide sulfurique dilué (7 %) et donne l'indanone - 2. F : 57 - 58° C.

II. - PRÉPARATION :

Les réactions relatives à cette partie ont été données dans l'étude bibliographique.

1°) *Préparation de l'indanone - 2 :*

Nous avons essayé trois méthodes :

— à partir du nitro - 2 indène : nous avons rapidement abandonné cette méthode qui amène des résinifications importantes au moment de la décomposition de l'oxime.

— à partir du bromo - 2 hydroxy - 3 indane : cette méthode donne de très bons rendements (95 %) en ce qui concerne la préparation du bromo - 2 hydroxy - 3 indane. La deuxième phase amène par contre de fortes résinifications. De plus cette méthode oblige à manier de très grosses quantités d'eau de brome.

— Nous avons adopté définitivement la méthode qui utilise l'ester monoformique du diol .

a) *Préparation de l'ester :*

Nous avons modifié sensiblement cette méthode ce qui nous a permis d'une part, d'opérer sur des quantités importantes, d'autre part, d'éviter la distillation sous vide de l'acide formique en excès, notre produit précipitant dès que l'agitation est arrêtée. Le rendement en produit brut est 96 - 98 %, ce produit a été purifié. Il se présente sous forme de cristaux blancs : F = 157 ° C.

Contrairement à ce qui est fait dans toutes les autres méthodes nous opérons avec de l'acide formique dilué : En effet l'ester est soluble dans l'acide formique pur et la précipitation ne peut se faire, de plus les riques d'emballement de la réaction sont considérablement diminués et le contrôle thermique beaucoup plus facile.

Dans un ballon de 2 l à 2 tubulures muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à reflux on place :

— 3 moles d'indène redistillé soit 348 g.
— 10 moles d'acide formique soit 460 g.
— 300 ml d'eau.

L'indène occupe la phase supérieure du mélange. On chauffe le mélange à 60 - 70° C en agitant.

On verse alors goutte à goutte par l'ampoule à brome 400 ml d'eau oxygénée à 110 volumes.

La température doit être contrôlée car la réaction s'accompagne d'un brusque échauffement. Lorsqu'une partie du perhydrol a été versée et que la température est de 70° environ, on retire le chauffe ballon et le remplace par une bassine d'eau froide.

La réaction est terminée lorsque toute l'eau oxygénée a été versée et que la couche d'ester monoformique tombe au fond du ballon. Elle dure 4 à 6 heures. Abondonné ainsi l'ester cristallise en 12 à 24 heures.

On décante l'acide formique dilué surnageant qu'on conserve. En effet, d'une part il est possible de le recycler dans une autre préparation, d'autre part une partie d'ester monoformique est récupérée qui cristallise au bout de quelques jours.

b) *Hydrolyse de l'ester :*

La principale difficulté est de trouver la concentration en acide sulfurique qui résinifie le moins possible l'indanone - 2. Nous avons a cet effet effectué les essais suivants :

Concentration de l'acide sulfurique employé (% en volume)	Durée de l'hydrolyse	Temps de résinification totale de l'indanone - 2
20	1/2 heure	24 heures
10	3 heures	3 jours
7	5 heures	5 jours

Voici les quantités employées :

Dans un ballon qui sert à l'entraînement à la vapeur on place :

1 mole 1/2 d'ester et 300 ml d'acide sulfurique à 10 % en volume. On porte le mélange au reflux pendant 3 heures. L'indanone 2 est entraînée à la vapeur immédiatement après hydrolyse. L'entraînement assez long dure une douzaine d'heures. Le produit obtenu se présente sous forme d'aiguilles blanches (F = 58° C). Le produit est séché au dessicateur sur chlorure de calcium anhydre. Abandonné à l'air il jaunit en quelques jours. Rdt. : 80 %.

2°) *Préparation du méthyl - 2 indanol - 2 :*

Nous employons une demi mole d'iodure de méthyl magnésium (plus un excès de 25 %) pour une demi mole d'indanone - 2 (66 g), soit :

— 15 g. de magnésium.
— 90 g. d'iodure de méthyle.

Nous opérons dans un ballon de 1 litre à 2 tubulures rodées muni d'un agitateur à joint de mercure, d'un réfrigérant à reflux efficace et d'une ampoule à brome .

Quand tout IMg CH_3 est formé, on verse goutte à goutte par l'ampoule à brome dans le ballon 66 g (1/2 mole) d'indanone - 2 en solution dans l'éther anhydre.

La vitesse d'introduction est choisie de façon à maintenir un reflux minimum. L'introduction terminée nous avons maintenu le reflux de l'éther durant 3 heures. Le tout a été fait en atmosphère d'azote pur.

L'hydrolyse est faite à l'aide d'un grand excès d'une solution saturée de chlorure d'ammonium, la phase éthérée est séparée par décantation, la magnésie qui a précipité est alors dissoute par une solution à 5 % d'acide chlorhydrique et la solution obtenue est lavée à l'éther. Les phases éthérées sont réunies. Par évaporation de l'éther le méthyl - 2 indanol - 2 précipite, il est recristallisé dans l'alcool éthylique. Souvent une distillation est nécessaire, l'alcool refusant de cristalliser. F = 52° C.

Analyse : Calculé % : C = 81,08; H = 8,11
Trouvé % : C = 81; H = 8,4
Rdt : 60 %.

3°) *Déshydratation du méthyl - 2 indanol - 2 :*

Les méthodes de déshydratation citées par la littérature (charbon végétal à 220° ou acide naphtalène sulfonique) nous ont amené à des résinifications importantes ou à des déshydratations incomplètes.

Nous avons déshydraté par l'acide oxalique anhydre que nous préparons à partir de l'hydrate en entraînant l'eau de cristallisation par le benzène. L'eau est séparée par décantation du benzène qui est recyclé; (l'évaluation de la masse d'eau recueillie permet de suivre facilement le degré d'avancement de la déshydratation. Cette méthode n'amène aucune décomposition du produit).

Contrairement à ce que nous verrons avec le méthyl - 1 indanol - 1, la déshydratation est ici extrêmement difficile. Nous avons opéré sans solvant. Nous traitons une demi mole d'alcool tertiaire par 30 g d'acide oxalique anhydre sous azote, à 110° avec une bonne agitation,

l'eau de déshydratation reflue. Au bout d'une heure la déshydratation est achevée et l'acide oxalique est dissous dans un grand excès d'eau. La couche organique est lavée à l'eau jusqu'à pH 6 - 7, elle est alors distillée. Après 2 distillations nous sommes arrivés à un produit d'indice $n_D^{25} = 1{,}5640$, $n_D^{19} = 1{,}5668$. Ruzicka (8) donne $n_D^{19} = 1{,}5650$, il nous semble que la différence d'indice pourrait être dûe à des traces d'alcool résiduel dans les échantillons cités par ces auteurs. En effet d'une part la présence de méthyl - 2 indanol - 2 abaisse considéralement l'indice de réfraction, d'autre part certaines préparations où nous avions le même indice ont montré une bande OH à l'infra-rouge.

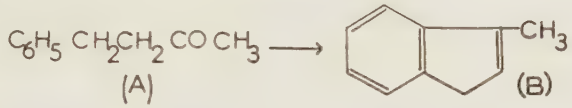
Analyse du méthyl - 2 indène : Calculé % : C = 92,30 : H = 7,69
Trouvé % : C = 92,14 : H = 7,69
Rdt : 50 %.

MÉTHYL - 3 INDÈNE

I. - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE :

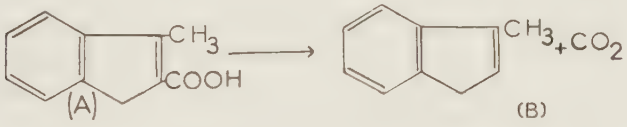
Comme nous l'avons signalé lors de l'étude du méthyl - 1 indène, ce corps a été cité souvent sous le nom de méthyl - 1 indène.

1°) Une véritable synthèse du noyau indénique a été réalisée par Miller et Rohde (28) qui ont traité la phényl - 4 butanone (A) par l'acide sulfurique concentré, pour obtenir le méthyl - 3 indène (B).



Malheureusement le rendement est très faible.

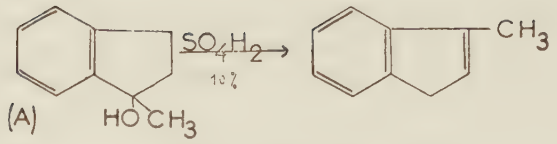
2°) La distillation de l'acide méthyl - 3 indène - 2 carboxylique (A) sur la chaux sodée a été utilisée par plusieurs auteurs.



Le corps est généralement décrit sous le nom de méthyl α indène, la formule proposée étant celle du composé méthylé en 3. Cette synthèse fut réalisée par Roser (29) puis reprise par Wallach et Beschke (22) et enfin par Thiele et Rüdiger (30).

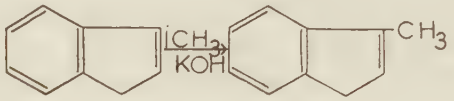
Aucun indice de réfraction n'est donné, le point d'ébullition figure dans deux communications.

3°)Stoermer et Laage (31) s'adressent au méthyl - 1 indanol - 1 (A) qu'ils traitent par ébullition avec de l'acide sulfurique à 10 % sous atmosphère de CO_2.

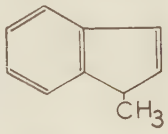


Aucun indice n'est donné. Ebulition $E_{25} = 121\text{-}2°$ C.

4°) Markwald (32) d'une part et Thiele (33) d'autre part, opèrent par action de l'iodure de méthyle sur l'indène en présence de potasse.



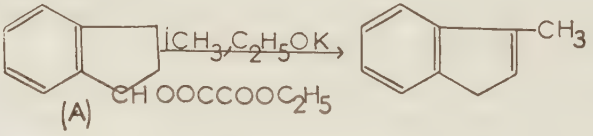
Signalons que ce corps est décrit par Markwald sous le nom de méthyl α indène avec la structure suivante :



qui est celle du méthyl - 1 indène. Il est effectivement relevé sous le nom de méthyl - 1 indène par Grignard, mais avec pour structure celle du 3. La technique employée (que nous avons sensiblement reprise en essayant de préparer du méthyl - 1 indène) laisse penser qu'il doit se former essentiellement du méthyl - 3 indène.

5°) Wilhelm Wislicenus et Winfried Hentrich (34) traitent l'indène oxalate d'éthyle (A) au reflux, durant 2 heures, par l'éthanolate de potassium et l'iodure de méthyle, puis saponifient par l'acide sulfurique à 10 %. Ils obtiennent 55 % de méthyl - 3 indène.

Aucune équation chimique n'est indiquée. Globalement ceci s'écrit :



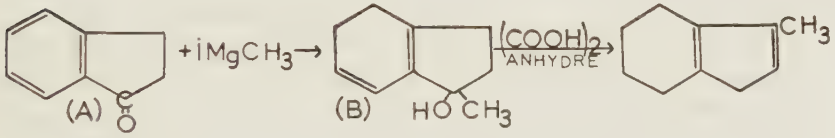
6°) Ruzicka (8) a préparé le méthyl - 3 indène par action de l'iodure de méthyl-magnésium sur l'indanone - 1, puis déshydratation de l'alcool obtenu. C'est cette méthode que nous avons adoptée.

7°) William E. Parham et Harry E. Reiff (11) publient sous le nom de méthyl - 1 (3) indène, la préparation classique du méthyl - 3 indène. (Méthode Ruzicka, cf. paragraphe précédent). La déshydratation du méthyl - 1 indanol - 1 est faite par l'acide sulfurique à 20 % L'indice trouvé $n_D^{25} = 1,5587$ laisse penser que le méthyl - 3 indène contenait un peu de méthyl - 1 indène (ce que supposent les auteurs). Il est probable que cette isomérisation s'est produite au moment de la déshydratation sulfurique.

8°) Les constantes physiques du méthyl - 3 indène ont été données par Bruhl (35). $d_4^{27} = 0,9682$ $n_D^{27} = 1,55907$

II. - PRÉPARATION :

Comme nous l'avons déjà signalé, la méthode adoptée est celle de Ruzicka, qui consiste à préparer le méthyl - 1 indanol - 1 (B) par action de l'iodure de méthyl magnésium sur l'indanone - 1 (A) puis à déshydrater cet alcool.



1°) *Préparation de l'indanone - 1* :

P. Amagat (36) a proposé une méthode de synthèse de l'indanone - 1 à partir du chlorure de l'acide hydrocinnamique. Bien que le rendement (par rapport à ce corps) soit excellent, nous n'avons pas retenu cette méthode, qui exige la préparation de l'acide hydrocinnamique et de son chlorure.

Nous avons opéré suivant la méthode décrite par Kenneth (37).

L'opération consiste à faire réagir sur 300 g de chlorure d'aluminium anhydre en solution dans 300 ml de benzène, un mélange de 43,5 g de β propriolactone et 100 ml de benzène. On opère au reflux durant 18 heures.

Après hydrolyse, une distillation sous vide de la couche organique donne 61,5 g d'indanone - 1. $E_{1.5} = 84° - 85°$ C

Nous avons recristallisé le corps obtenu dans l'éther de pétrole F = 40° C.

Analyse : Calculé % : C = 81,81; H = 6,06
Trouvé % : C = 81,80; H = 6,09

Le corps jaunit rapidement. Il doit être gardé sous azote et utilisé le plus rapidement possible.

2°) *Préparation du Hydroxy - 1 Méthyl - 1 indane (Méthyl - 1 indanol - 1) :*

Une solution éthérée d'indanone - 1 est ajoutée à un excès (20 %) d'iodure de méthyl-magnésium. L'hydrolyse acide jugée trop brutale (résinifications possibles) est faite dans une solution saturée de chlorure d'ammonium. Eventuellement une fois terminée l'hydrolyse, on ajoute la quantité minimum d'acide chlorhydrique au vingtième nécessaire pour dissoudre la magnésie, si celle-ci gène par trop la filtration et la décantation.

La phase éthérée est évaporée sous vide et le hydroxy - 1 méthyl - 1 indane est recristallisé dans l'éther de pétrole. F = 58°

Analyse : Calculé % : C = 81,12; H = 8,07
Trouvé % : C = 81,08; H = 8,11

En général les auteurs qui ont préparé le méthyl - 3 indène, n'ont pas cherché à séparer l'alcool intermédiaire de sa solution éthérée. Il a cependant été isolé (31) (32) et le point de fusion donné par la littérature est 57°.

D'une façon générale et bien que travaillant ensuite sur une solution éthérée, nous avons toujours isolé le méthyl - 1 indanol - 1 pour le recristalliser, car après action de l'iodure de méthyl magnésium (en excès) sur l'indanone, il peut rester des traces de cétone que nous avons retrouvées finalement dans le méthyl - 3 indène (mises en évidence par la bande du carbonyle en infra-rouge).

3°) *Déshydratation de l'Hydroxy - 1 Méthyl - 1 indène :*

Divers agents de déshydratation ont été proposés (sulfate acide de potasium, acide sulfurique). Tous ont amené un brunissement et une résinification plus ou moins importante. Nous nous sommes alors adressés à l'acide oxalique anhydre (obtenu à partir de l'hydrate par entraînement de l'eau de cristallisation par la vapeur de benzène), l'hydrocarbure obtenu est jaune paille et ne contient pratiquement aucune trace de dimères ou trimères.

L'acide oxalique anhydre est employé en quantité stoechiométrique par rapport à l'alcool. La réaction est menée dans l'éther (concentration de la solution de méthyl indanol environ 50 g pour 300 ml d'éther), au reflux, sous une agitation énergique, durant une demi heure.

Immédiatement après nous lavons à l'eau distillée la solution éthérée autant de fois qu'il est nécessaire pour ramener le pH entre 6 et 7.

L'entraînement à la vapeur nous a donné de bons résultats, mais le mélange eau-hydrocarbure se présente sous forme d'une émulsion difficile à séparer.

La distillation (d'abord sous pression réduite, puis sous pression normale) nous a permis d'obtenir le méthyl - 3 indène très pur, avec de bons rendements. $E_{760} = 203°$ $n_D^{25} = 1,5596 - 1,5598$

Rendement par rapport à l'indanone - 1 : 65 %

Analyse : Calculé % :C = 92,30; H = 7,69
Trouvé % : C = 92,20; H = 7,64

La plupart des indices indiqués dans la littérature (Bruhl excepté) sont plus bas que le nôtre. Notons que des traces d'indanol suffisent à l'abaisser notablement.

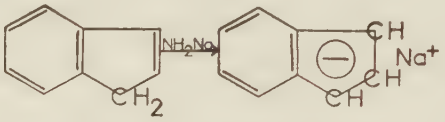
Nous avons aussi procédé par distillation directe de l'alcool tertiaire sans aucun déshydratant. Le procédé nous a donné d'excellents rendements mais (sans doute par suite d'un entraînement à la vapeur de l'indanol par le méthyl - 3 indène) c'est ici que nous avons eu le plus d'anomalies dans le spectre (bande OH ou C = O.) Nous avons donc finalement abandonné le procédé.

ESSAIS DE PRÉPARATION DU MÉTHYL-1 INDÈNE ET DES DI ET TRIMÈTHYL INDÈNES A PARTIR DE L'INDÈNE SODÉ

Par action de l'iodure de méthyle sur l'indène sodé nous espérions obtenir du méthyl-1 indène, nous avons obtenu esssentiellement le dérivé 3. De plus cette réaction de méthylation a pu être répétée et a mené à une di, puis à une triméthylation de l'indène.

I. - *Action de l'iodure de méthyle sur l'indène sodé :*

a) *Préparation de l'indène sodé :*



116 g d'indène sont traités dans 300 ml d'heptane par la quantité stoechiométrique d'amidure de sodium : 39 g au reflux, 15 heures sous agitation.

Après ce temps de réaction l'indényl sodium qui se présente sous la forme d'une résine noire est laissé au repos et décante au fond du ballon. L'heptane surnageant est siphoné et le précipité lavé plusieurs fois avec de l'heptane propre à chaud.

b) *Action de l'iodure de méthyle sur l'indène sodé :*

Elle se fait dans l'appareil qui a servi à préparer et laver par introduction d'un excès d'iodure de méthyle. La réaction très violente doit être menée lentement. Le produit obtenu est filtré, le solide résiduel (I Na) lavé à l'heptane et les solutions extraites par lavage jointes au filtrat. Après deux distillations, on obtient un liquide incolore jaunissant très rapidement à l'air.

$n_D^{25} = 1{,}5612$ rendement 50 % par rapport à l'indène.

Par redistillations successives nous avons toujours retrouvé ce même indice pour les 3 fractions de cœur, les 2 autres fractions montraient une variation très faible de l'indice.

Analyse : (faite en prenant le mono-méthyl-indène comme référence) Calculé % : C = 92,30; H = 7,69
Trouvé % : C = 92,02; H = 7,85

L'étude du produit par spectographie infra-rouge (V. fig. I) montre qu'il ne peut s'agir de méthyl - 1 indène pur. La résonance magnétique nucléaire montre qu'il s'agit d'un mélange formé essentiellement de méthyl - 1 indène (environ 20 à 22 %) de méthyl - 3 indène (78 à 80 %) à côté desquels ont trouve une petite quantité d'indène (1 à 2 %) et d'indènes polyméthylés en quantités difficiles à évaluer (V. fig. II).

Notons que les fractions de distillation d'indice inférieur à 1,5606 ne montrent plus la présence d'indène, mais aussi qu'elles ne se polymérisent plus.

II. - *Action de l'iodure de méthyle sur le dérivé sodé de la fraction d'indice 1,5612 :*

Diméthylation de l'indène :

Par action de l'amidure de sodium, le produit précédent donne tout d'abord un solide rouge vif qui, à mesure que la réaction avance, vire au noir pour donner une résine analogue à la précédente.

Après lavages et action de l'iodure de méthyle, le produit est filtré et distillé. On obtient un liquide incolore d'indice $n_D^{25} = 1,5473$.

Analyse : Les calculs sont faits dans l'hypothèse d'un corps totallement diméthylé.

Calculé % : C = 91,66; H = 8,33 Trouvé % : C = 91,82; H = 8,26

Le spectre infra-rouge (V. fig. I) montre qu'il reste une petite quantité de produit monométhylé qui expliquerait les légères divergences de l'analyse. Le spectre de résonance magnétique nucléaire permet de conclure qu'il s'agit très probablement d'un mélange renfermant 90 à 95 % de diméthyl - 1,3 indène. Il semble ne rester aucune trace d'indène. Le reste serait formé à la fois par du méthyl - 3 et du diméthyl - 1,1 indène (V. fig. II).

Notons que les communications relatives au diméthyl - 1,3 indène donnent des indices très divergents :

A. Plattner (39), $n_D^{18} = 1,5509$. J.V. Braun (38), $n_D^{20} = 1,5344$

Yarboro (13), $n_D^{20} = 1,5477$.

III. - *Triméthylation de l'indène :*

Comme précédemment nous avons traité le produit diméthylé par l'amidure de sodium dans l'heptane. Après les lavages habituels le produit sodé a été traité par l'iodure de méthyle, puis distillé.

Le liquide obtenu a pour caractéristiques : $n_D^{25} = 1{,}5380$

$n_D^{20} = 1{,}5400$

Analyse : Les calculs sont faits dans l'hypothèse d'un corps totalement triméthylé.

Calculé % : C = 91,14; H = 8,86 Trouvé % : C = 91,31; H = 8,62

Le spectre infra-rouge montre l'absence d'indène ou de méthyl - 3 indène (V. fig. I).

Le spectre de résonance magnétique nucléaire permet de conclure qu'il y a essentiellement du triméthyl - 1,1,3 indène (90 à 92 %), le reste serait formé par du diméthyl - 1,3 indène (V. fig. II).

Nous n'avons pas présenté une étude bibliographique préalable du triméthyl - 1,1,3 indène, puisque notre but était l'étude d'une réaction, plutôt que la préparation d'un produit. Il est quand même bon pour terminer, que nous signalions ce qui a été fait pour préparer ce produit.

Colonge (40), Barnes (41), L. Ames (42), J.O. Halford (43), ont utilisé la méthode la plus classique : condensation de la diméthyl - 3, 3 indanone avec l'iodure de méthyl-magnésium et déshydratation de l'indanol obtenu. Seuls les deux premiers donnent des indices :

Colonge $n_D^{25} = 1{,}5346$ Barnes $n_D^{25} = 1{,}5353$

Par ailleurs Webster (44) a obtenu le triméthyl - 1,1,3 indène avec pour indice $n_D^{20} = 1{,}5382$.

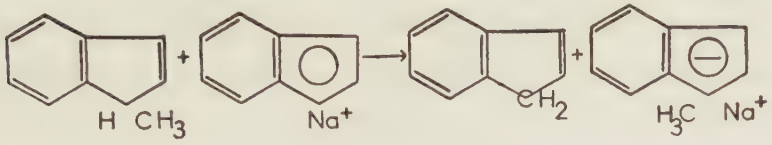
Enfin Adams (45) l'a obtenu à l'état de mélange par traitement à chaud du dimère de l'α méthyl - styrène par le chlorure d'aluminium.

CONCLUSION :

Ces réactions auxquelles nous nous étions d'abord adressées pour essayer de préparer simplement les dérivés méthylés en 1 de l'indène, s'avèrent très complexes. Ceci est dû à l'extrême résonance du noyau indényle.

Ce caractère nettement aromatique des CH du cycle pentagonal sera retrouvé lors de l'étude par résonance magnétique nucléaire des produits obtenus.

De plus au cours de la méthylation des réactions telles que :

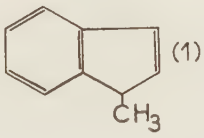


peuvent se produire.

Ceci expliquerait dans le produit monométhylé la persistance de traces d'indène d'une part et l'existence de produit polyméthylé d'autre part.

En ce qui concerne la mobilité du groupe CH_3 entre les positions 1 et 3, diverses communications sont parues après que nous ayons fait l'étude de la méthylation à l'aide de l'indène sodé.

A.M. Weidler (14) signale la mobilité du groupe CH_3 du méthyl-indène, c'est-à-dire la tautomérie entre



et

La forme 2 lui semble devoir être la plus stable par suite de l'hyper-conjugaison avec le groupe méthyle.

Dans une deuxième publication (46) A.M. Weidler étudie l'isomérisation du méthyl - 1 indène en méthyl - 3 indène sous l'influence d'un catalyseur basique (Triéthylamine).

Une méthode de synthèse analogue à celle que nous avons faite avec l'indène sodé est citée. Les auteurs préparent du phényl sodium (action du chlorobenzène sur une dispersion de sodium dans le toluène) puis ils font agir de l'indène sur ce dérivé et traitent l'indène sodé obtenu par l'iodure de méthyle dans le toluène. Aucun lavage intermédiaire ne semble avoir été fait. Les auteurs obtiennent du méthyl - 3 indène pur, d'indice $n_D^{25} = 1{,}5587$ et $n_D^{20} = 1{,}5596$ (a);

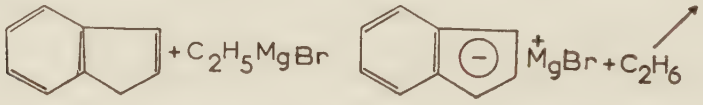
ils ont opéré avec un excès de phényl sodium qu'ils ont détruit ensuite par l'alcool et l'eau, ils se sont trouvés ainsi dans un milieu très basique, ce qui expliquerait une isomérisation totale.

(a) Notons que par la méthode partant de l'indanone - 1, ils avaient obtenu du méthyl - 3 indène pur, d'indice $n_D^{20} = 1{,}5625$ (16).

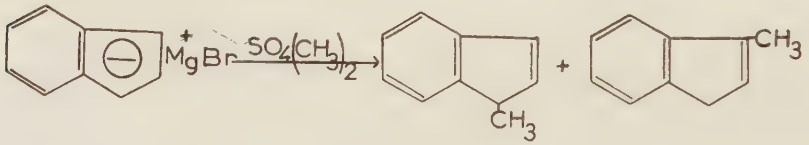
ESSAI DE PRÉPARATION DU MÉTHYL-1 INDÈNE ET DE DIMÉTHYLATION DE L'INDÈNE A PARTIR DU MAGNÉSIEN DE L'INDÈNE

I. - *Principe :*

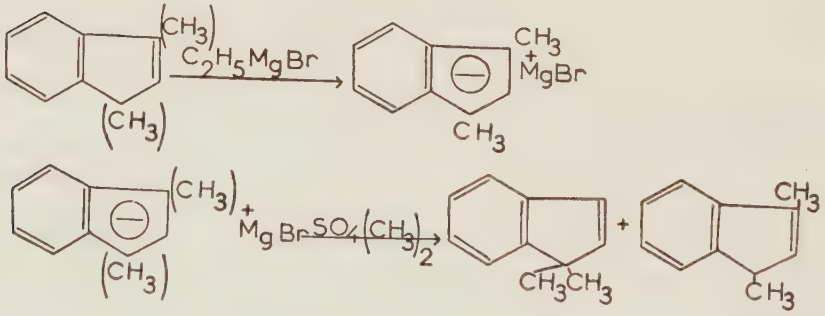
On fait d'abord le magnésien de l'indène à l'aide de la réaction suivante :



On fait ensuite agir le sulfate neutre de méthyle en quantité stoechiométrique :

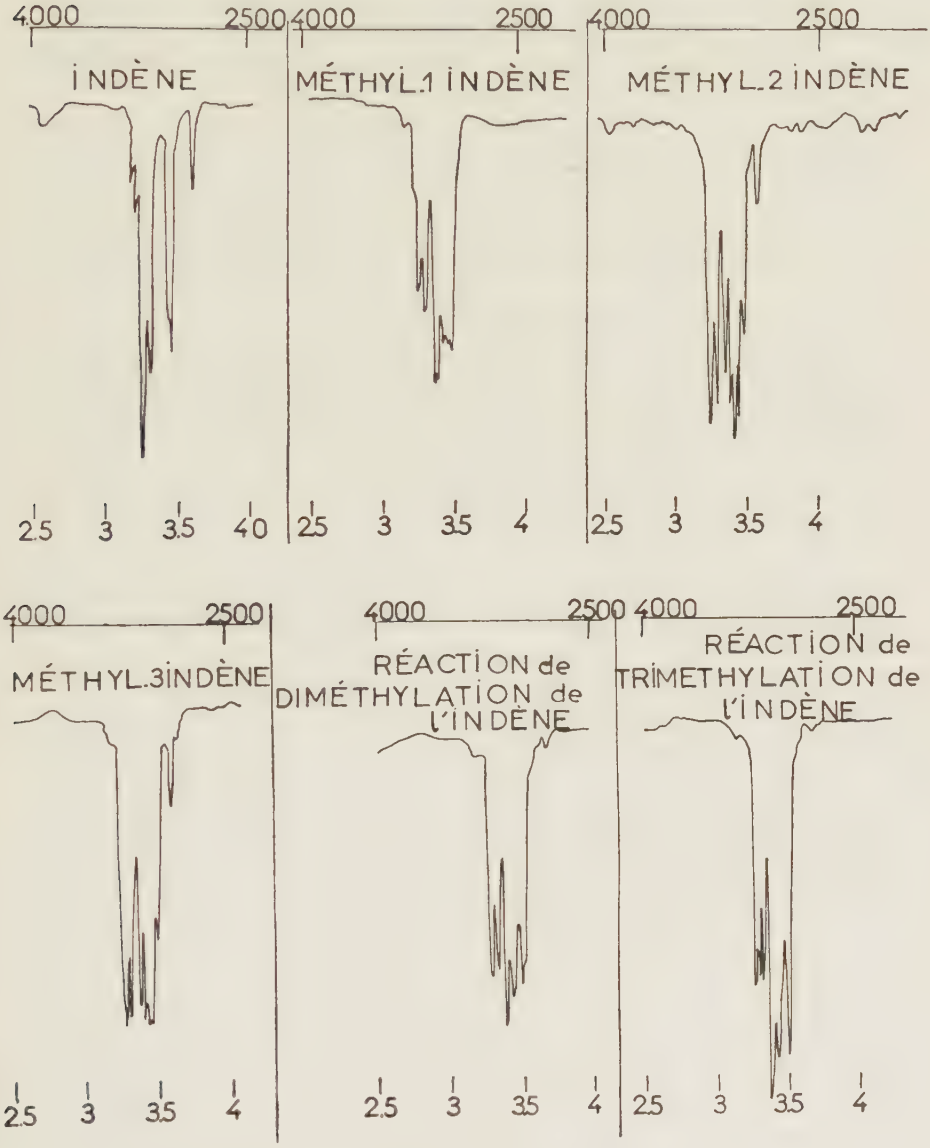


Pour le diméthyl-1,1 (3) indène la réaction s'écrirait :



Nous avions d'abord opéré avec l'iodure de méthyle, mais la réaction est très difficile à mener et donne un très mauvais rendement. D'une part il est difficile d'obtenir le corps pur, de l'indène étant régénéré au cours de la réaction, d'autre part il est impossible d'augmenter la réactivité en élevant la température, puisque I CH_3 reflue à 41° sous la pression atmosphérique.

Fig. I.- *Spectres d'absorption infra-rouge des méthyl-indènes* (Zone 2,5 à 4 μ)



II. - *Préparation du magnésien de l'indène :*

Nous avons suivi sans pratiquement la modifier la méthode de Courtot, qui sera exposée lors de la synthèse du bi-indényle - 1,1'.

III. - *Action du sulfate neutre de méthyle :*

Nous avons fait réagir du sulfate neutre de méthyle en solution dans l'éther au reflux de celui-ci. Après extraction de la phase organique, distillation (3 fois) nous obtenons un composé monométhylé.

Analyse : Calculé % : C = 92,30; H = 7,69
Trouvé % : C = 92,25; H = 7,60

Indice de réfraction : $n_D^{20} = 1,5578$

Le spectre infra-rouge et la résonance magnétique nucléaire montrent que le produit renferme environ 25 % de méthyl - 1 indène.

IV. - *Diméthylation de l'indène :*

Le magnésien du dérivé monométhylé a été fait de la même façon que celui de l'indène, toutefois le dégagement d'éthane n'a cessé qu'au bout de 20 heures. Après lavage comme précédemment, nous avons fait agir du sulfate neutre de méthyle.

Après 3 distillations nous avons obtenu du diméthyl indène avec un rendement de 17 %. $n_D^{25} = 1,5473$

L'indice est identique à celui du produit obtenu par l'intermédaire du dérivé sodé et doit être un mélange analogue riche en diméthyl - 1,3 indène :

Analyse : Calculé % : C = 91,60; H = 8,21
Trouvé % : C = 91,66; H = 8,33

MONOÉTHYLATION DE L'INDÈNE

Cette étude a été faite dans le but d'obtenir de l'éthyl - 1 indène, mais donne en réalité un mélange. Nous avons opéré par action de l'iodure d'éthyle sur l'indényl sodium en suspension dans l'heptane.

Nous avons en tout point suivi la méthode employée pour la monométhylation. La réaction est un peu moins facile, mais le rendement beaucoup plus élevé (79 %).

Liquide incolore E = 220 - 2° C $n_D^{25} = 1{,}5526$

Les études des spectres infra-rouge et de résonance magnétique nucléaire montrent qu'il s'agit essentiellement de produit substitué en 3 accompagné de dérivé 1.

Nous n'avons trouvé aucun travail relatif à l'éthyl - 1 indène.

(1) Les Chemical Abstracts signalent (47) une publication de Braun (48) comportant une préparation de l'éthyl - 1 indène. En nous reportant à cette publication, nous avons pu constater que l'éthyl - 1 indène, que Braun appelle d'ailleurs α éthyl indène est en vérité un éthyl - 3 indène dans la nomenclature normale.

Braun ne donne dans sa communication aucun indice de réfraction, mais il ne fait aucun doute que ce corps obtenu par déshydratation de l'éthyl - 1 indanol - 1 est en vérité de l'éthyl - 3 indène.

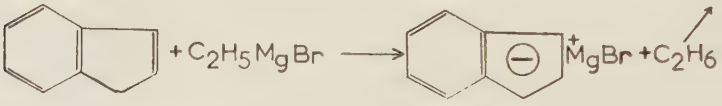
(2) Wilhem Wislicenus (34) donne une préparation de l'éthyl - 3 indène par décomposition de l'indène oxalate d'éthyle. Aucun indice n'est donné.

(3) Enfin Yarboro (13) a préparé effectivement l'éthyl - 3 indène $n_D^{20} = 1{,}5572$.

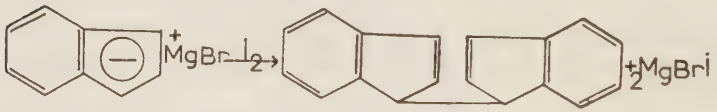
BI - INDÉNYLE - 1,1'

I. - *Etude bibliographique :*

Nous avons rencontré une seule communication relative à ce corps. Il s'agit du travail de Courtot et Grignard (49) (50). Le principe de la préparation est le suivant : on part du magnésien de l'indène qui par action de l'iode amène une duplication des radicaux indényle. Le magnésien de l'indène est obtenu par action de l'indène sur le bromure d'éthyl-magnésium. (51) (52).



L'iode agit ensuite selon :



Nous avons éprouvé les plus grandes difficultés à isoler du bi-indényle par cette méthode. Il semble que Courtot n'ait travaillé que sur de très petites quantités. En principe l'auteur annonçait une étude plus approfondie du composé, qui n'a pas été faite sans doute à cause de la difficulté d'obtenir des quantités importantes de bi-indényle.

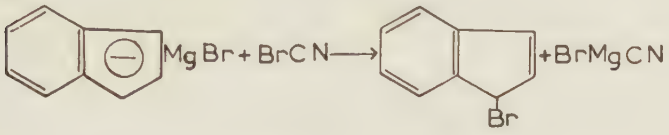
II. - *Préparation :*

1° - *Principe :*

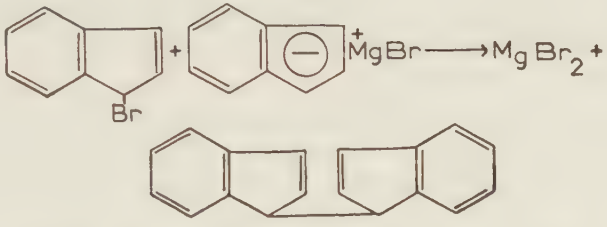
Nous avons mis au point deux méthodes de préparation du bi-indényle, l'une d'elles permet d'obtenir très facilement des quantités

importantes de produit en peu de temps. Toutes deux partent du magnésien de l'indène.

a) *Action du bromure de cyanogène sur le magnésien de l'indène :*

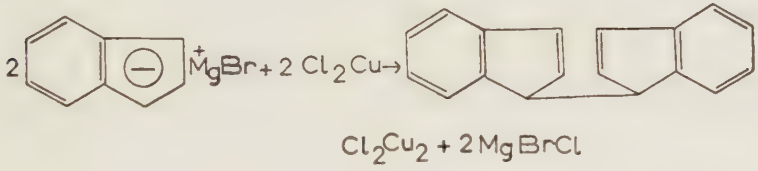


immédiatement le bromo-indène formé réagit sur le magnésien en excès.



Cette méthode présente un grave inconvénient, celui de l'utilisation de quantités importantes de bromure de cyanogène, produit très toxique et très couteux.

b) *Action du chlorure cuivrique anhydre sur le magnésien de l'indène :*



La séparation du bi-indényle se fait de façon très aisée, sans aucune distillation du produit.

2° - *Préparation du magnésien de l'indène :*

Nous avons suivi sans pratiquement la modifier la méthode de Courtot.

On forme d'abord le bromure d'éthyl magnésium en excès de 25 % sur la quantité stoechiométrique. On ajoute alors l'indène redistillé, dilué (pour une mole) dans 350 ml de toluène. L'éther est chassé par distillation du mélange jusqu'à ce que la liqueur restante reflue

entre 100 et 110° C environ. Il se produit un dégagement d'éthane. Ce dégagement dure environ 10 heures, temps au bout duquel on coupe le chauffage en laissant l'agitation jusqu'à refroidissement complet. On a alors un précipité très fin dont on peut séparer la liqueur surnageante par siphonage. On lave 2 ou 3 fois à l'éther anhydre jusqu'à ce que le précipité soit incolore.

3° - *Duplication du radical indényle par action du bromure de cyanogène sur le magnésien de l'indène :*

Le bromure de cyanogène utilisé est celui de Prolabo. Dans tous les cas, le corps a été trouvé très humide (voire baignant dans l'eau) à l'intérieur des flacons. L'opération de séchage a été très pénible en raison de l'extrême toxicité du corps. Nous avons opéré en dissolvant le corps dans l'éther, en décantant, puis en séchant sur sulfate de magnésium la solution éthérée.

Dans ces conditions nos pesées du bromure de cyanogène n'ont été qu'approximatives, ceci ne gène en rien la réaction, si l'on opère avec un excès, car le bromure de cyanogène très volatil, s'élimine facilement.

Le bromure de cyanogène fut ajouté en solution éthérée sur le magnésien lui-même dans l'éther, la température de réaction étant celle du reflux de l'éther. Il est nécessaire d'assurer une très bonne agitation pour éviter la formation de « blocs » de magnésien non attaqués.

Après réaction un grand excès d'eau est ajouté pour dissoudre le bromo-cyanure de magnésium, par décantation on obtient une huile brune très lourde, qu'on ne peut traiter que par distillation. Même sous une pression de 1 mm une grande partie du bi-indényle est décomposée, le produit obtenu est jaune brun et doit être recristallisé de nombreuses fois dans l'alcool. Rendement : 40 - 45 %.

4° - *Duplication du radical indényle par action du chlorure cuivrique anhydre sur le magnésien de l'indène :*

Le chlorure cuivrique est introduit en léger excès dans le magnésien en dispersion dans l'éther.

La réaction est faite à température aussi basse que possible (20 - 25°) environ. En aucun cas on ne doit observer un reflux de l'éther. Après réaction, on traite par un grand excès d'eau; la couche éthérée est évaporée à la température ordinaire, le bi-indényle précipite immédiatement sous forme de grumeaux blancs.

Après une ou deux recristallisations dans l'alcool on a un produit très blanc. Rendement 95 %. Lamelles F = 99 - 100° C.

Analyse : Calculé % : C = 93,91; H = 6,09
Trouvé % : C = 93,89; H = 6,08

Par action du brome en milieu chloroformique, nous avons pu fixer 2 moles d'halogène par mole de bi-indényle.

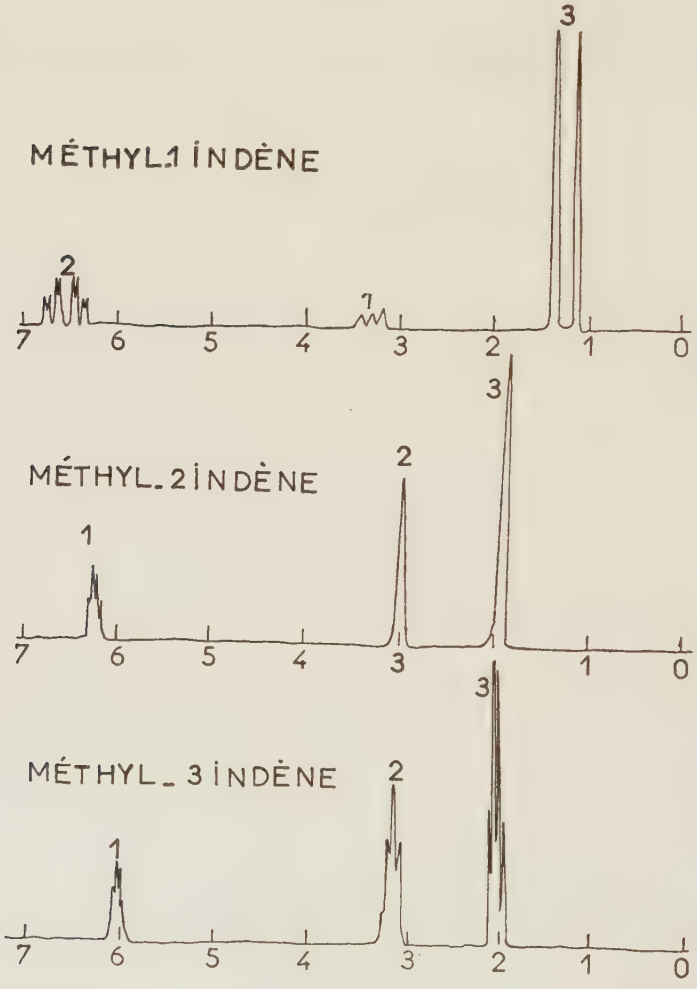
Il arrive quelquefois que le bi-indényle soit obtenu légèrement jaune au jaunisse malgré les précautions prises pour le garder. Ceci perturbe considérablement les polymérisations. Pour le purifier nous n'avons trouvé qu'une méthode efficace : passage de la solution alcoolique bouillante sur du charbon actif.

Les spectres d'absorption infra-rouge et de résonance magnétique nucléaire (fig. III) montrent qu'il s'agit bien du composé 1,1'.

ETUDE DES SPECTRES DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DES DÉRIVÉS DE L'INDÈNE

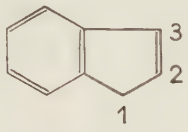
Les spectres étudiés ont été enregistrés sur un spectropraphe variant 60 A, le tétraméthyl silane étant pris comme référence interne ($\delta_{TMS} = 0$). Les déplacements chimiques sont donnés par δ (p.p.m.)

Fig. II



1. - *Spectres des méthyl-indènes :*

Ces spectres ont été publiés (14) (15) (16) (53) peu de temps après que nous ayons obtenu les nôtres. Nous comparons (tableau I) les résultats donnés dans ces publications, avec ceux que nous avions nous mêmes obtenus et publiés (54). Dans ce qui suit les numéros des atomes d'hydrogène correspondent aux positions suivantes du noyau indénique.



2. - *Spectres des mélanges de méthyl-indènes :*

D'après les spectres le produit principal des fractions d'indice variant de $n_D^{25} = 1{,}5595$ à $n_D^{25} = 1{,}5612$ est le méthyl - 3 indène; les impuretés présentes avec ce composé en proportions variables sont probablement du méthyl - 1 indène (environ 20 à 25 %) de l'indène (en très petite quantité) et des indènes polyméthylés.

La présence d'indène se repère au mieux sur les signaux des hydrogènes vinyliques ($\delta = 6$ p.p.m.) mais une cause d'erreur est la présence de méthyl - 1 indène qui donne des signaux dans le même secteur. Donc la teneur en indène estimée d'après les spectres est une teneur maximum.

Le spectre du produit diméthylé montre qu'il s'agit aussi d'un mélange. La présence de 2 pics d'intensité sensiblement égale aux $\delta = 2{,}2$ et 2 p.p.m. montre qu'il s'agit essentiellement de diméthyl - 1,3 indène (90 - 95 %). Le reste serait formé par du diméthyl - 1,1 indène et du méthyl - 3 indène.

Le produit triméthylé est formé essentiellement par du triméthyl-1,1,3 indène (présence d'un méthyle éthylénique et de 2 méthyles alicycliques équivalents) pour une teneur de 90 à 92 %. Le reste serait formé essentiellement par du diméthyl-indène.

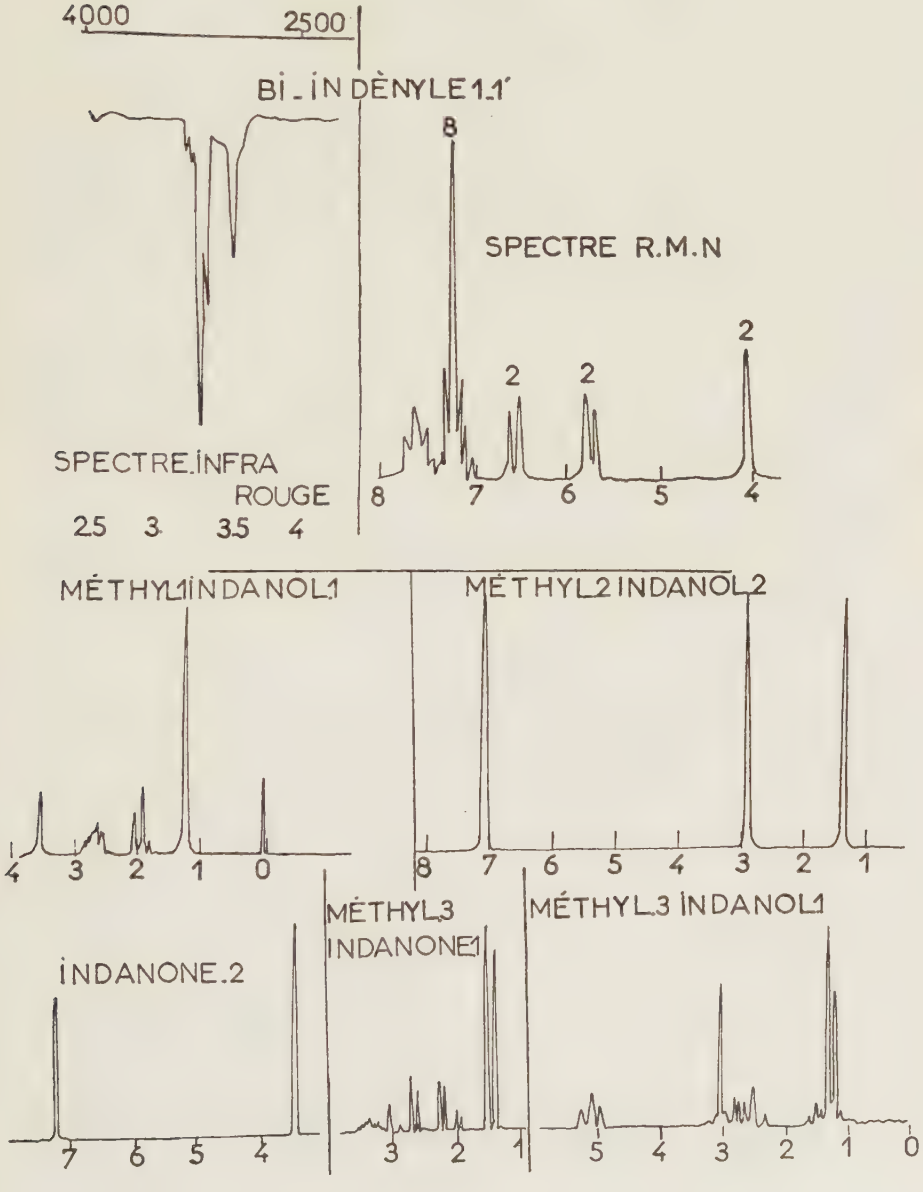
TABLEAU I

Comparaison des déplacements chimiques et des constantes de couplage des méthyl-indènes

						Constantes de Couplage (Hertz)				
		δH_1	δH_2	δH_3	δCH_3	J CH_3 - 1	J CH_3 - 2	J 2 - 1	J 3 - 1	J 3 - 2
Méthyl - 1 indène	(14)	3,32	6,35	6,71	1,19	7,63 ± 0,19	—	1,95 ± 0,05	1,94 ± 0,02	5,67 ± 0,07
	(15)	3,39	6,32	6,63	1,26	7,7	—	1,725	1,725	5,7
	(a)	3,33	6,38	6,72	1,25	7,72	—	1,8	1,8	5,6
Méthyl - 2 indène	(53)	3,35	—	6,32	non donné	Constantes de couplage non données				
	(a)	2,95	—	6,35	1,92	—	—	—	—	—
Méthyl - 3 indène	(15)	3,13	6,04	—	2,06	2,17 ± 0,05	1,66 ± 0,04	1,77 ± 0,13	—	—
	(16)	3,19	6,09	—	2,07	2,15 ± 0,15	1,6 ± 0,2	1,8 ± 0,2	—	—
	(53)	3,22	6,07	—	non donné	Constantes de couplage non données				
	(a)	3,15	6	—	2,05	2,1	1,7	1,7	—	—

(a) nos résultats

Fig. III. - *Spectres d'absorption infra-rouge et de résonance magnétique nucléaire du bi-indényle-1,1'. Spectres de résonance magnétique nucléaire des indanones et indanols.*



3. - *Spectres des indanones et indanols :*

TABLEAU II

Déplacements chimiques des méthyl indanols

	δCH_3	δCH_2 (3)	δCH_2 (2)	δH_1	Protons aromatiques
Méthyl - 1 Indanol - 1	1,30	multiplet 2,72	triplet 1,92	—	7,1
Méthyl - 3 Indanol - 1 (1)	1,28	—	(1)	5,1 triplet	7,25
Méthyl - 2 Indanol - 2 (2)	1,37	2,88	—	—	—

(1) Entre δ = 2,4 et 3,2 p.p.m. nous rencontrons un massif complexe correspondant à l'un des protons du méthylène en 2 et au proton tertiaire $CH - CH_3$; entre δ = 1,2 et 1,6 p.p.m. on trouve un massif complexe dû à l'un des protons du méthylène.

(2) Le spectre ne montre qu'un seul pic pour CH_2 et OH. Nous avons mis en évidence le proton du groupe hydroxyle en déplaçant son signal à l'aide d'une trace d'acide trifluoroacétique.

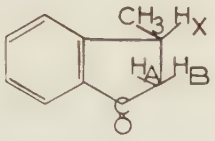
TABLEAU III

Déplacements chimiques et constantes de couplage de l'indanone - 2 et de la méthyl - 3 indanone - 1

	δCH_3	δCH_2	δH_3	Protons aromatiques
Indanone - 2	—	3,41 (singulet)	—	7,18
Méthyl - 3 Indanone - 1	1,32	(1)	3,35 (multiplet)	entre 7,3 et 7,6

(1) Les huit composantes du massif des CH_2 constituent la partie AB d'un spectre ABX avec JAB = 18,5 Hz; JAX = 7 Hz; JBX = 4 Hz. On trouve δA = 2,73; δB = 2,1.

Le spectre de la méthyl - 3 indanone - 1 mérite d'être analysé plus en détail.

Désignons par  la structure de ce corps.

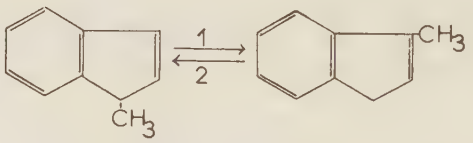
Le spectre des protons A, B et X, en ignorant l'influence du groupe méthyle est de la forme ABX. Nous en avons effectué l'analyse, compte tenu des résultats théoriques publiés par J.A Pople W. G. Sneider et H.J. Berstein (55). Le calcul donne :

JA = 7 Hz; JBX = 4 Hz; JAB = 18,5 Hz.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES SUR L'ETUDE DES MONOMÈRES

La préparation des alcoyle-indènes entreprise en vue d'étudier leur polymérisation s'est en fait trouvée considérablement compliquée par l'existence de phénomènes d'isomérisation des indènes substitués; ces phénomènes sur lesquels rien n'avait été publié lorsque nous avons commencé ce travail ont depuis deux ans retenu l'attention de nombreux chercheurs. Bien que ce soit surtout dans la préparation des monomères qu'interviennent ces déplacements, il convient d'en retenir toute l'importance, car des isomérisations que nous avons observées en cours de polymérisation relèvent certainement de mécanismes analogues.

Rappelons que sous l'influence de catalyseurs basiques, le méthyl - 1 indène s'isomérise partiellement ou totalement en méthyl - 3 indène. Ce phénomène, très général, se rencontre chez de nombreux dérivés de l'indène et certains auteurs ont proposé la réaction réversible :



la réaction 2 n'a d'ailleurs été que difficilement mise en évidence, nous en reparlerons ultérieurement.

Une étude systématique de cette tautomérie a été faite pendant nos travaux par A.M. Weidler (14) (46) en particulier du point de vue cinétique. Les isomérisations que nous avions observées lors des synthèses par l'indène sodé ont été signalées par cet auteur. Cependant, les conditions expérimentales étant très différentes, A.M. Weidler obtient le dérivé 3 pur (au lieu de 1 attendu) alors que nous obtenons un mélange des dérivés 1 et 3; de plus A.M. Weidler signale une synthèse d'alcoyle - 1 indène par action du dérivé halogéné (RX) sur le magnésien de l'indène, mais cette synthèse n'a pu être réalisée dans le cas ou $R = CH_3$, l'iodure de méthyle étant trop peu réactif. Nous avons observé la même difficulté, mais en opérant avec le sulfate neutre de méthyle la réaction a eu lieu. Ici encore nous avons observé une large isomérisation.

Très récemment, T. Cuvigny et H. Normant (56) ont publié une étude intitulée « Métallation et formation de carbanions en milieu hexamétapol ». Par condensation sur le magnésien de l'indène de différents halogénures, sulfates ou tosylates, ces auteurs obtiennent partiellement ou totalement la fixation en 3; il semble que dans tous les cas l'isomérisation en composé 3 a été nettement plus forte que la nôtre; ceci s'explique aisément par le milieu très basique utilisé par ces auteurs.

Un travail très important a été publié par Christol et Plenat (17). Ces auteurs relèvent à nouveau l'influence des catalyseurs basiques, la non action des catalyseurs acides (mais leurs recherches sont alors génées par la polymérisation des composés et aucune étude des polymères obtenus n'a pas été faite). Une étude très complète de l'influence de la température montre une action favorable à la transformation 1 ⇝ 3. Cependant, un fait très important à signaler est observé : en soumettant du méthyl - 3 indène à une température de 164° C durant 2 heures en présence d'un catalyseur charbon palladium on a une transformation partielle en méthyl - 1 indène, c'est à notre connaissance le seul exemple où la réaction 2 ait été mise en évidence.

Pour étudier l'aromaticité dans le cycle indénique, certains auteurs (14) ont procédé à des deutérations. Il semble que la seule technique employée ait été l'échange isotopique entre l'indène et l'eau lourde. La nécessité de distinguer certaines bandes du spectre infra-rouge de l'indène lors de nos déterminations des rapports de réactivité, nous a amenés à préparer un deutéro indène entièrement deutéré. Pour cela nous avons hydrolysé de l'indène sodé par de l'eau lourde. Nous avons obtenu une deutération à 80 % en 1 et à 20 % en 3.

Nos études de polyméthylation à l'aide des dérivés sodés montrent qu'une deuxième alcoylation se fait en 1 (comme prévu) la troisième donnant le produit 1,1,3. Si aucune isomérisation n'a été observée lors de la préparation du bi-indényle - 1,1' (utilisant le magnésien de l'indène) dans des recherches sortant du cadre de ce travail (synthèse de benzofulvènes et de l'indanylidène-indène) nous avons en partant du magnésien de l'indène trouvé des isomérisations 1 ⇝ 3 presque totales.

POLYMÉRISATIONS ET COPOLYMÉRISATIONS

GÉNÉRALITÉS

Nous avons utilisé pour toutes les opérations la technique mise au point par Sigwalt pour la polymérisation de l'indène (5), (6).

I. - *APPAREIL*

Les polymérisations s'effectuent dans un appareil en verre rodé essentiellement constitué par un vase tronconique à un col et 4 tubulures. Les opérations sont faites sous un courant d'azote pur et sous agitation.

II. - *SOLVANT :*

Nous ne décrirons que la purification du chlorure de méthylène employé dans la quasi totalité des opérations, les autres solvants (toluène, hexane) n'ayant donné aucun résultat.

Le chlorure de méthylène employé est celui de Touzart et Matignon. Nous lui faisons subir 2 distillations successives. La première est faite sur chlorure de calcium anhydre et le distillat est recueilli sur le même desséchant (le sulfate de calcium nous a amené des perturbations notables). La deuxième redistillation est faite sur « tamis moléculaire » (Touzart et Matignon) elle a surtout pour but d'éliminer le chlorure de calcium dissous dans la première opération.

Le liquide distillé est conservé sur tamis moléculaire.

III. - *AMORCEURS*

Nous avons travaillé avec trois acides de Lewis : Tétrachlorure de titane, Chlorure stannique, Trifluorure de bore.

1° - *Tétrachlorure de titane :*

Nous avons utilisé le produit Prolabo qui est redistillé sous azote pur.

2° - *Tétrachlorure d'étain :*

Même source et même préparation.

3° - *Trifuorure de bore :*

Nous avons utilisé le produit vendu en bouteilles d'acier par Serlabo. Aucune purification n'a été faite, il est utilisé par barbotage.

4° - *Préparation des solutions de Tétrachlorure de titane et Tétrachlorure d'étain :*

L'amorceur redistillé est recueilli dans un erlemneyer jusqu'à un niveau prédéterminé et donnant sensiblement la quantité d'amorceur dont on aura besoin. Il est versé dans une quantité de chlorure de méthylène, exactement mesurée et maintenue sous azote durant le transvasement. La quantité versée étant pesée par différence, il ne reste plus qu'à ajuster au titre voulu par addition de chlorure de méthylène. Toutes les solutions utilisées étaient parfaitement limpides.

Calcul des quantités d'amorceur nécessaires.

Les concentrations en amorceur sont calculées par rapport au volume *total* de solution (solution de monomère + solution d'amorceur). Ce volume est de 100 ml. Le volume de solution d'amorceur ajouté est en général 1 ml (suffisamment petit pour ne pas introduire une quantité de chaleur susceptible de modifier la température du milieu). Ce n'est que pour des concentrations en amorceur supérieures à 0,05 mole par litre que nous avons été amenés à ajouter plus de 1 ml.

Nous avons fait des essais avec les concentrations suivantes en amorceur : (définies en moles par litre de *solution totale*) : 0,1 - 0,05- 0,025 - 0,010.

Les concentrations des solutions d'amorceur sont données par les tableaux suivants :

a) *Tétrachlorure de titane:*

Concentration en amorceur dans le mélange à polymériser (en moles par litre)	Concentration de la solution d'amorceur en g de $TiCl_4$ par 100 ml. (a)
0,05	95
0,025	47,5
0,010	19

(a) On ajoutera 1 ml de cette solution à 99 ml de la solution de monomère.

b) *Tétrachlorure d'étain :*

Concentration en amorceur dans le mélange à polymériser (en moles/litres)	Concentration de la solution d'amorceur en g de $Sn\ Cl_4$ par 100 ml. (a)
0,05	130,5
0,025	65,25
0,010	26,1

IV° - *Description d'une polymérisation :*

Le monomère est pesé directement dans le vase réactionnel, au préalable séché et rempli d'azote pur. L'ensemble est mis sous courant d'azote et amené à 99 ml par du chlorure de méthylène; l'agitation est mise en marche. L'appareil est alors plongé dans un vase Dewar contenant un mélange acétone carboglace qui permet d'atteindre lentement la température de — 72° C. A l'aide d'une pipette un trait, on introduit alors 1 ml de solution d'amorceur, le mélange devient rouge bordeaux. Après l'écoulement du temps de réaction choisi (en général 5 minutes) on ajoute 200 ml de méthanol. L'agitation est arrêtée, le mélange versé dans un bécher d'un litre est additionné à nouveau de 250 ml de méthanol. Les parois de l'appareil et l'agitateur sont lavés au chlorure de méthylène et le lavage ajouté au mélange.

V° - *Purification du précipité :*

Dans tous les cas avant les mesures de viscosité, le polymère est traité de la façon suivante : mise en solution dans le benzène, filtration sur verre fritté n° 4 pour éliminer l'oxyde de titane, reprécipitation par le méthanol et élimination des 2/3 du liquide par évaporation. Il est bon de noter qu'en opérant ainsi nous éliminons les parties de masses moléculaires les plus faibles puisque nous ne récupérons que 95 % du précipité. Nos calculs de rendement ont donc porté sur le produit non reprécipité ce qui n'est pas grave : la masse d'oxyde de titane (mesurée par colorimétrie) étant très faible et seulement extrêmement gênante dans des mesures de viscosité, surtout dans le cas des polyméthyl indènes où les faibles valeurs obtenues exigent un tube très fin.

POLYMERISATION DES METHYL-1, METHYL-2 et METHYL-3 INDENES

INTRODUCTION

La formation de polymères au cours de la préparation des méthyl-indènes ou par action de certains acides a déjà été signalée au passage mais n'a jamais fait l'objet d'une étude sur des produits définis. Un brevet signale cependant la polymérisation par des acides sulfoniques d'une fraction du solvant naphta renfermant environ 60 % de divers méthyl-indènes (55).

Nous avons étudié l'action de plusieurs catalyseurs de Friedel-Crafts : tétrachlorure d'étain, tétrachlorure de titane, trifluorure de bore, en nous plaçant dans les conditions les plus favorables à l'obtention de hauts poids moléculaires : basse température, solvant de constante diélectrique élevée. La polymérisation à la température ordinaire (ou dans les hydrocarbures, toluène, hexane) ne donne pas en effet de polymères insolubles dans le méthanol.

Nous verrons que le comportement des 3 isomères est assez différent : le méthyl - 1 indène seul donne des polymères dont la masse est supérieure à 10.000 (viscosité intrinsèque supérieure à 0,10).

POLYMÉRISATION DU MÉTHYL-1 INDÈNE

Le monomère utilisé a pour indice $n_D^{20} = 1{,}5566$. Le spectre infrarouge ne montre pas la bande symétrique du — CH_2 - 3,61 μ (1.771 cm - 1) ce qui prouve qu'il s'agit de méthyl - 1 indène pur.

I.) *Polymérisation par le tétrachlorure d'étain :*

Nous avons fait des essais portant essentiellement sur le temps de réaction qui joue ici un rôle important. Nous avons travaillé avec deux concentrations en amorceur 0,1 et 0,05 mole par litre.

1) *Résultats avec la concentration en amorceur de 0,1 mole/l :*

a) *Influence du temps :*

Concentration en monomère 0,5 mole/litre
Concentration en amorceur 0,1 mole/litre
Température — 72° C

Temps de réaction	Rendement en polymère précipité par le méthanol (%)	(η) 100 ml/g
1 heure	83	0,09
2 heures	83	0,09
17 heures	92	0,12

b) *Influence de la concentration en monomère :*

Temps deux heures
Concentration en amorceur 0,1 mole/litre
Température — 72° C

Concentration en monomère (mole/1)	Rendement en polymère précipité par le méthanol (%)	(η) 100 ml/g
1	76	0,07
0,5	83	0,09
0,25	15	0,02

2)*Résultats avec la concentration en amorceur de 0,05 mole/l.*

a) *Influence du temps :*

Concentration en monomère 0,5 mole/litre
Concentration en amorceur 0,05 mole/litre
Température — 72° C

Temps de réaction	Rendement en polymère précipité par le méthanol (%)	(η) 100 ml/g
1 heure	87	0,10
2 heures	87	0,11
17 heures	95	0,14

b) *Influence de la concentration en monomère :*

Temps : deux heures

Concentration en amorceur 0,05 mole/litre
Température — 72° C

Concentration en monomère (mole/1)	Rendement en polymère précipité par le méthanol (%)	(η) 100 ml/g
1	78	0,09
0,5	87	0,14
0,25	18	0,03

II. - *Polymérisation par le tétrachlorure de titane :*

1°) *Influence de la concentration en monomère :*

Concentration en amorceur 0,05 mole/litre
Temps de réaction 5 minutes
Température — 72° C

Concentration en monomère (mole/1)	Rendement en polymère précipité par le méthanol (%)	(η) 100 ml/g
1	39	0,08
0,5	58	0,14
0,25	9	0,03

2°) *Influence de la concentration en amorceur*

Concentration en monomère 0,5 mole/litre
Temps de réaction 5 minutes
Température — 72° C

Concentration en amorceur (mole/1)	Rendement en polymère précipité par le méthanol (%)	(η) 100 ml/g
0,1	41	0,08
0,05	58	0,14
0,025	38	0,07
0,010	27	0,045

3°) *Influence du temps :* Aucune influence n'a été décelée sur la fraction précipitée par le méthanol.

4°) *Influence de la température :*

Concentration en monomère 0,5 mole/litre
Concentration en amorceur 0,05 mole/litre
Temps de réaction 5 minutes

Température ° C	Rendement en polymère précipité par le méthanol (%)	(η) 100 ml/g
— 40	36	0,07
— 72	58	0,14
— 90	61	0,15

III. - *Polymérisation par le trifluorure de bore :*

Concentration en monomère : 0,5 mole/litre
Température — 72° C
Temps de barbotage : 5 minutes
Rendement : 95 %
(η) 100 ml/g = 0,17

POLYMÉRISATION DU MÉTHYL-2 INDÈNE

I. - *Polymérisation par le tétrachlorure de titane :*

L'étude de cette polymérisation s'est avérée beaucoup plus complexe que la précédente, car des effets cocatalytiques sont apparus dès le début de notre travail.

Une solution de méthyl-2 indène impur (indice compris entre 1,5630 et 1,5635 au lieu de 1,5638) donnait après polymérisation un précipité au méthanol. Par contre, avec le produit pur rien n'était obtenu. L'impureté essentielle étant le méthyl-2 indanol-2 c'est à lui que nous avons d'abord songé comme co-catalyseur. Mais ce corps absorbant fortement l'humidité, nous avons dû retenir l'hypothèse d'une cocatalyse par l'eau. La suite des essais que nous allons décrire va montrer que cette hypothèse était bonne.

1) *Polymérisation du produit pur :*

Nous avons opéré avec des solutions séchées (sur sulfate de magnésium anhydre) et nous avons essayé dans toute la mesure du possible de n'avoir qu'un contact minimum avec l'air au moment du pipetage. Aussitôt après l'introduction de l'amorceur est apparue une coloration rose clair. Nous n'avons eu aucun précipité par addition de l'alcool méthylique. Après évaporation des solvants et distillation d'un peu de monomère restant, nous avons obtenu un liquide visqueux. La mesure cryoscopique a donné une masse moléculaire de 292 (masse moléculaire du monomère 130). Il s'agissait donc vraisemblablement d'un mélange de dimère et trimère. Un essai de distillation sous vide (2 mm de mercure) a amené une décomposition. Le rendement en produit polymérisé est environ 60 %, pour un temps de contact de 5 minutes.

2) *Polymérisation avec le méthyl-2 indanol-2 comme cocatalyseur :*

Les premiers essais faits avec du méthyl-2 indanol-2 séché dans un dessicateur à vide (sur chlorure de calcium) durant 2 jours, avaient donné une polymérisation non négligeable puisqu'avec 0,05 g de méthyl-2 indanol-2 pour 3,25 g de monomère le précipité au méthanol avait une viscosité intrinsèque :

$$(\eta)\ 100\ \text{ml/g} = 0{,}034$$

Nous avons alors repris les essais avec la technique de séchage suivante : une masse connue de méthyl - 2 indanol - 2 est mise en solution dans du chlorure de méthylène rigoureusement anhydre. La solution est séchée sur du sulfate de magnésium. Toutes ces opérations sont effectuées sous une tente à azote pur, que nous séchons et désoxygénons avant usage. A partir de cette solution, nous préparons des solutions de monomère renfermant des quantités déterminées de méthyl - 2 indanol - 2. Nous avons travaillé sur 3,25 g de monomère, 100 ml de solution totale et des quantités d'alcool secondaire égales à 0,5 g, 0,2 g, 0,05 g, 0,01 g.

Nous n'avons obtenu aucun précipité au méthanol pour ces solutions. Il semble donc que l'influence cocatalytique du méthyl - 2 indanol - 2 soit à éliminer.

3) *Polymérisation en présence de traces d'eau :*

Le premier problème a été de mettre au point une méthode de préparation de solutions ayant une teneur en eau exactement connue. Comme ces concentrations sont extrêmement faibles, nous avons dosé l'eau dans une solution de chlorure de méthylène saturé d'eau et préparé nos différentes solutions par dilution à partir de cette solution saturée.

Pour doser l'eau dans le chlorure de méthylène saturé d'eau, nous nous sommes adressés à la résonance magnétique nucléaire en comparant l'intensité du pic de l'eau à celle des pics satellites du carbone 13.

Fig. IV

L'intégration du spectre donne un rapport de l'aire des satellites du pic de l'eau égal à 0,69 %. Sachant que le pourcentage de l'isotope 13 dans le carbone est 0,011 et que la masse volumique du chlorure de méthylène est 1,34 on en déduit la quantité d'eau contenue dans un ml de chlorure de méthylène, c'est-à-dire 1,96 mg par ml. En préparant alors des solutions ayant un titre en eau déterminé nous avons obtenu les résultats suivants :

Concentration en monomère 0,5 mole/l
Temps 5 minutes
Température — 72° C
Concentration en amorceur 0,05 mole/l.

Rapport des Concentrations molaires $\frac{H_2O}{TiCl_4}$	Rendement en polymère précipité par le méthanol (%)	(η) 100 ml/g
0	0	—
0,0049	52	0,032
0,010	61	0,039
0,033	69	0,042

II. - *Polymérisation par le trifluorure de bore :*

Nous avons opéré sur une solution séchée comme précédemment. Dans ce cas la polymérisation se produit sans rajouter d'eau à une température de - 72° C et avec une concentration en monomère de 0,5 mole/l; le rendement est de 68 % et la viscosité intrinsèque (η) 100 ml/g = 0,042.

POLYMÉRISATION DU MÉTHYL-3 INDÈNE

Nous avons fait des essais en employant le tétrachlorure de titane et le trifluorure de bore, aucun précipité n'est apparu à l'addition du méthanol.

Nous donnons ci-dessous quelques détails sur les résultats obtenus avec le tétrachlorure de titane. La polymérisation a été faite à — 72° C, concentration en monomère 0,5 mole/l, en amorceur 0,05 mole/l.

Par évaporation à froid et sous vide du mélange méthanol chlorure de méthylène, nous avons obtenu un liquide visqueux, de densité supérieure à l'eau et d'indice $n_D^{25} = 1{,}5900$.

a) *Etude cryoscopique du mélange* :

Par cryoscopie dans le benzène nous avons obtenu une masse de 209. Il s'agirait donc essentiellement d'un mélange de monomère et de dimère.

b) *Etude de l'insaturation du mélange :*

Dosage classique des doubles liaisons par le brome. L'addition de la solution de brome se fait en maintenant le corps à étudier dans la glace.

On opère en solution dans le tétrachlorure de carbone en ajoutant une solution demi normale de brome dans le même solvant jusqu'à coloration persistante. L'excès de brome est détruit par de l'iodure de potassium et l'iode libéré est dosé par une solution de thio-sulfate de sodium décinormale.

On a trouvé pour le liquide précédent une double liaison pour 208,4 g de mélange. En admettant l'existence d'une double liaison par macromolécule ceci donnerait la même masse moléculaire que précédemment.

POLYMÉRISATION DU MÉLANGE

MÉTHYL-3 INDÈNE — MÉTHYL-1 INDÈNE D'INDICE $N_D^{25} = 1{,}5612$

Parmi toutes les phases recueillies dans l'action de l'iodure de méthyle sur l'indène sodé, seule la phase d'indice $n_D^{25} = 1{,}5612$ nous a donné des résultats au point de vue polymérisation. Dès que l'indice s'abaisse (de part et d'autre du palier correspondant) la polymérisation devient très difficile et très rapidement on n'obtient plus aucun précipité au méthanol.

Les résultats sont analogues à ceux obtenus avec le méthyl-1 indène. On observe cependant un abaissement (prévisible) des masses moléculaires et des rendements.

I - *Polymérisation par le tétrachlorure de titane :*

a) *Influence de la concentration en monomère :*

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Temps de réaction 5 minutes

Concentration en amorceur 0,05 mole/litre

Température — 72° C

Concentration en monomère (mole/1)	Rendement en polymère précipité par le méthanol (%)	(η) 100 ml/g
1	33	0,038
0,5	41	0,054
0,25	aucun précipité	—

b - *Influence de la concentration en amorceur :*

Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

Temps de réaction : 5 minutes

Concentration en monomère 0,5 mole/l

Température — 72° C

Concentration en amorceur (mole/1)	Rendement en polymère précipité par le méthanol (%)	(η) 100 ml/g
0,1	33	0,034
0,05	42	0,054
0,025	34	0,033
0,010	29	0,029

c) *Influence du temps :*

Nous avons opéré à des temps très divers.
5 mn - 10 mn - 1 heure - 3 heures - 6 heures.

Nous n'avons observé aucune différence dans le rendement et la viscosité intrinsèque du précipité *mais* aucune étude n'a été faite sur le contenu du filtrat. Si nous nous référons aux travaux de Pearce et d'Overberger (7) c'est là que nous devrions avoir des changements.

d) *Influence de la température :*

Nous avons noté, comme les travaux antérieurs le laissaient prévoir, une influence favorable des basses températures, malgré tout une opération-effectuée à — 90° C (au lieu de — 72° C) n'a pas amené un changement notable dans la viscosité intrinsèque.

e) *Influence de la nature du solvant :*

Nous avons repris deux des solvants essayés par Sigwalt pour l'indène : l'hexane et le toluène.

Le rougissement caractéristique fut observé mais aucun précipité ne fut obtenu. Par évaporation nous n'eûmes aucun solide, le liquide obtenu ne fut pas étudié.

f) *Fractionnement du polymère :*

Nous avons choisi comme couple solvant précipitant, le couple benzène-méthanol. Nous avons opéré dans un récipient maintenu dans un bain thermostaté à la température de 25° C.

Le fractionnement a porté sur 18 g de polymère dissous dans 300 ml de benzène. Nous avons procédé par additions successives de méthanol, chaque addition étant faite lentement sous agitation. Après chaque addition, nous laissons reposer la solution et la fraction précipitée se dépose sous forme de coacervat. Nous siphonons la solution surnageante dans un récipient à la même température. Le coacervat est redissous dans du benzène, reprécipité de façon identique

dans un autre ballon, la liqueur surnageante jointe à la première après concentration. On commence alors une deuxième précipitation.

Le tableau ci-dessous donne les résultats suivants :

— masse de la fraction précipitée.

— Pourcentage — en masse — de la fraction précipitée par rapport à la totalité du produit récupéré.

— Pourcentage cumulé des fractions.

— viscosité intrinsèque du produit.

— valeurs du quotient $\frac{\Delta M}{\Delta(\eta)} .10^{-2}$ qui va nous permettre de tracer la courbe différentielle.

Nous avons en effet traduit les résultats du fractionnement par 2 courbes différentes : (fig. V)

α) *Courbe intégrale :* nous avons porté pour chaque fraction la masse totale précipitée (c'est-à-dire la somme des masses des fractions antérieures et de la masse de la fraction considérée) en fonction de la viscosité intrinsèque de la fraction. Nous avons obtenu ainsi une courbe en escaliers. Pour plus de commodité, pour la fraction i par exemple, on porte en ordonnées non pas :

$$\sum_{i=o}^{i=i} mi \qquad \text{mais} \qquad \left(\sum_{i=o}^{i=i-1} mi\right) + \frac{mi}{2}$$

Les points correspondants sont évidemment situés au milieu des paliers verticaux. Nous avons tracé la courbe qui passe le plus près possible de ces points. Les différentes masses sont exprimées par leur pourcentage de la masse totale.

β) *Courbe différentielle* comme son nom l'indique, elle s'obtient en principe en portant pour chaque viscosité intrinsèque la pente correspondante de la courbe précédent, nous avons porté (ce qui revient au même) la valeur de

$$\frac{\Delta M}{\Delta(\eta)} .10^{-2}$$

ΔM et $\Delta(\eta)$ étant les variations de masse totale précipitée et de viscosité intrinsèque entre 2 points consécutifs.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Numéro de la fraction	Masse précipitée	Pourcentage de chaque fraction	Pourcentage cumulé des fractions	(η) 100 ml/g	$\frac{\Delta M}{\Delta(\eta)} .10^{-2}$
I	1,65	9,16	9,16	0,015	
II	1,65	9,16	18,32	0,020	3,3
III	1,65	9,16	27,48	0,025	3,3
VI	1,65	9,16	36,64	0,030	3,3
V	1,65	9,16	45,80	0,033	5
VI	1,68	9,33	55,13	0,036	5,6
VII	2,08	11,55	66,68	0,039	6,9
VIII	4,36	24,22	90,90	0,047	5,45
IX	1,12	6,22	97,12	0,051	2,8
X	0,52	2,83	99,95	0,055	1,27
TOTAL	18,00		100		

Produit de départ : Masse 20 g (η) 100 ml/g = 0,042

Rendement du fractionnement 90 %.

g) *Température de fusion des différentes fractions :*

(η) 100 ml/g	Point de fusion commençante en ° C	Point de fusion finissante en ° C
0,055	230	230
0,051	225	227
0,047	220	220
0,039	205	207
0,036	200	205
0,033	195	197
0,030	190	192
0,025	175	172
0,020	145	150
0,015	120	125

II - *Polymérisation par le tétrachlorure d'étain :*

Nous avons opéré avec deux concentrations différentes en amorceur : 0,1 mole/l et 0,05 mole/l. Le facteur temps à été étudié de façon plus approfondie, car il joue ici un rôle important.

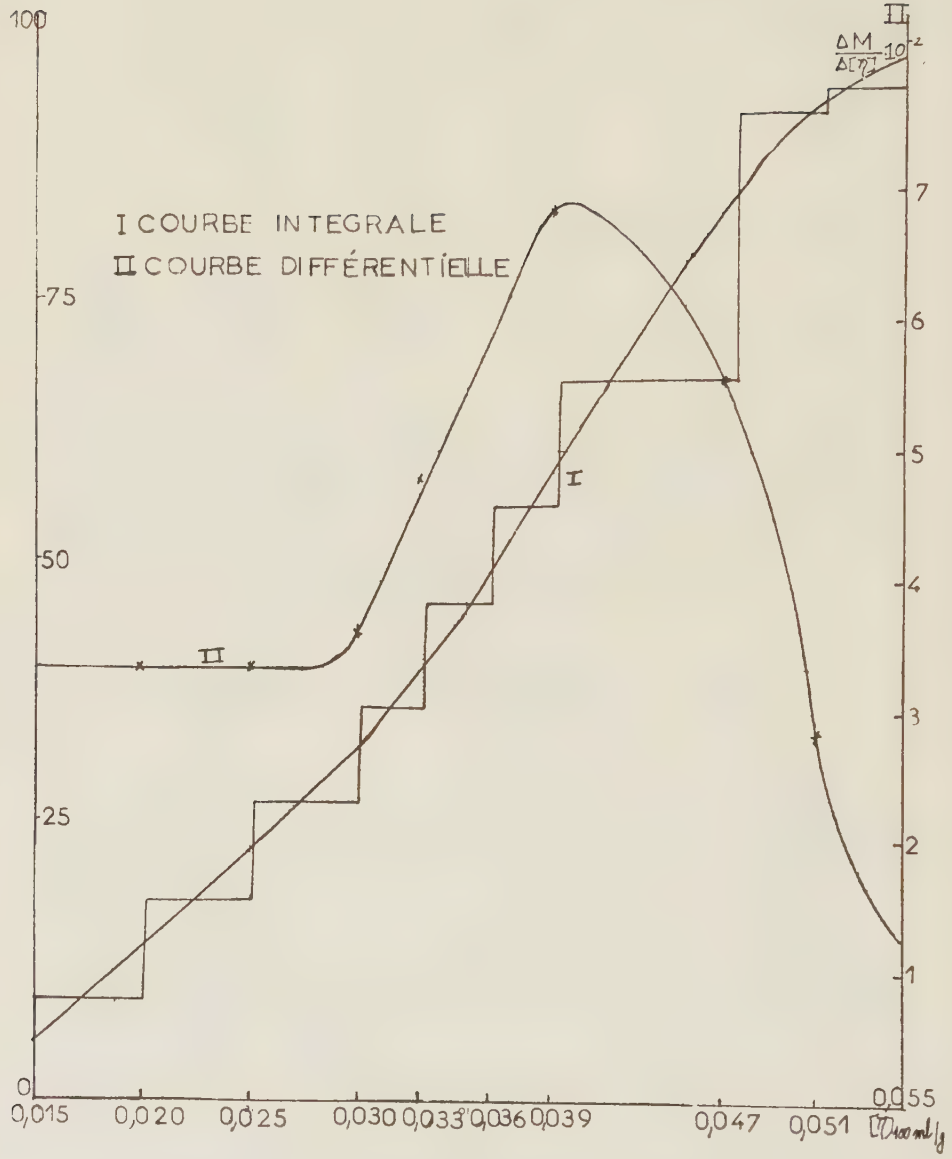

I COURBE INTEGRALE
II COURBE DIFFÉRENTIELLE
100
75
50
25
0
0,015
0,020
0,025
0,030
0,033
0,036
0,039
0,047
0,051
0,055
I
II
7
6
5
4
3
2
1

Fig. V

1°) Résultats avec la concentration 0,1 en amorceur :

Nous avons fait 2 études :

a) *En fonction du temps :*

Le rosissement est toujours apparu dès l'introduction de l'amorceur, mais nous n'avons une viscosité intrinsèque appréciable qu'au bout d'un temps assez long.

Concentration en monomère 0,5 mole/litre
Concentration en amorceur 0,1 mole/l
Température — 72° C

Temps de réaction en heures	Rendement en polymère précipité par le méthanol (%)	(η) 100 ml/g
1	76	0,031
2	77	0,037
17	85	0,043

b) *En fonction de la concentration en monomère :*

Temps en heures : 2
Concentration en amorceur : 0,1 mole/l.
Température : — 72° C

Concentration en monomère de la solution (mole/1)	Rendement en polymère précipité par le méthanol (%)	(η) 100 ml/g
1	62	0,025
0,5	77	0,037
0,25	0	—

2°) Résultats avec la concentration 0,05 en amorceur :

a) *Influence du temps :*

Concentration en monomère 0,5 mole/l
Concentration en amorceur 0,05 mole/l
Température — 72° C

Temps de réaction en heures	Rendement en produit précipité par le méthanol (%)	(η) 100 ml/g
1	79	0,040
2	82	0,046
17	90	0,051

b) *Influence de la concentration en monomère :*

Concentration en amorceur 0,05 mole/l
Temps : 2 heures
Température — 72° C

Concentration en monomère (mole/1)	Rendement en produit précipité par le méthanol (%)	(η) 100 ml/g
1	64	0,036
0,5	82	0,046
0,25	0	—

III. - *Polymérisation par le trifluorure de bore :*

Nous avons opéré par barbotage de trifluorure de bore gazeux.

Après un temps de barbotage de 10 minutes, nous sommes arrivés à une viscosité intrinsèque de 0,10 et un rendement de 80 %.

ESSAI DE POLYMÉRISATION DE L'INDÈNE DIMÉTHYLÉ

Nous avons travaillé sur le produit d'indice $n_D^{25} = 1{,}5473$ étudié dans la diméthylation de l'indène et renfermant environ 95 % de diméthyl indène.

I) *Polymérisation par le tétrachlorure de titane :*

Nous avons opéré avec une concentration en monomère de une demi-mole par litre et des concentrations en amorceur égales à 0,05; 0,1; 0,5. La couleur rouge caractéristique fut observée. Aucun précipité au méthanol n'a été obtenu. Par contre, par évaporation à froid nous avons obtenu un précipité blanc-jaunâtre que nous n'avons pas étudié.

II) *Polymérisation par le trifluorure de bore :*

Un précipité au méthanol a été obtenu avec un rendement de 12 %. Sa viscosité intrinsèque mesurée a donné :

$$(\eta)\ 100\ \text{ml/g} = 0{,}034$$

La phase dissoute n'a pas été étudiée.

III) *Essai de polymérisation radicalaire par le peroxyde de benzoyle :*

Divers essais : dans l'heptane et le benzène au reflux n'ont donné aucune polymérisation.

ESSAI DE POLYMÉRISATION DE L'INDÈNE MONOÉTHYLE

Les essais ont porté sur la fraction d'indice $n_D^{25} = 1{,}5526$ dont nous avons parlé dans la partie consacrée à l'action de l'iodure d'éthyle sur l'indène sodé :

Les essais ont été faits avec des concentrations en mole par litre de 0,1 et 0,05 pour l'amorceur et 0,5 et 1 pour le monomère. Ceci pour des temps de cinq minutes et une heure.

Aucun précipité n'a été obtenu.

Cependant au moment de l'addition de l'amorceur, la coloration rouge fut observée. Par évaporation sous vide à froid, du mélange chlorure de méthylène, méthanol, nous avons obtenu une phase visqueuse. Un essai de distillation sous 2 mm de mercure a amené une décomposition.

POLYMÉRISATION DU BI-INDÉNYLE 1-1'

La pureté du monomère joue ici un rôle considérable; il suffit de quelques traces d'impuretés pour que toute polymérisation cesse, ou pour changer complètement le rapport polymère soluble/polymère insoluble. Un très léger jaunissement du produit a des conséquences beaucoup plus marquées que dans le cas des méthyl-indène et de l'indène.

I) *Polymérisation par le tétrachlorure de titane :*

Les polymérisations ont été effectuées à — 72° C dans le chlorure de méthylène.

Très rapidement un facteur nous est apparu comme ayant une très grande importance : le temps de polymérisation. Nous avons systématiquement étudié son rôle dans quelques polymérisations pour des concentrations en monomère et en amorceur déterminées.

1°) *Influence du temps :*

Concentration en monomère : 0,125 mole/litre

Concentration en amorceur : 0,1 mole/litre

Temps en Secondes	Rendement total (%)	Rendement en polymère soluble (%)	(η) 100 ml/g
45	100	20	0,42
60	100	4	—

b) Concentration en monomère : 0,125 mole/l

Concentration en amorceur : 0,05 mole/l

Temps en Secondes	Rendement total (%)	Rendement en polymère soluble (%)	(η) 100 ml/g
60	95	95	0,52
75	98	96	0,65
90	100	25	0,55
120	100	9	0,40
600	100	traces non isolables	—

c) Concentration en monomère 0,125 mole/l
Concentration en amorceur 0,01 mole/l

Temps en Minutes	Rendement total (%)	Rendement en polymère soluble (%)	(η) 100 ml/g
1	72	72	0,32
2	82	82	0,61
5	96	96	1,05
6	96	96	1,2
7	100	96	1,46

d) Concentration en monomère 0,125 mole/l
Concentration en amorceur 0,009 mole/l

Temps en Minutes	Rendement total (%)	Rendement en polymère soluble (%)	(η) 100 ml/g
1	58	58	0,21
2	77	77	0,35
4	93	93	0,62
5	96	96	1
6	100	100	1,14
7	100	97	1,10

2°) *Influence de la concentration en amorceur pour un temps donné :*

Nous avons choisi le temps de 60 secondes (ce qui élimine les essais faits avec des concentrations en amorceur supérieures à 0,1 mole/l).

Concentration en monomère 0,125 mole/I
Temps : 60 secondes

Concentration en amorceur en mole/l	Rendement total en polymère (%)	Rendement en polymère soluble (%)	(η) 100 ml/g
0,2	100 totalement insoluble	0	—
0,1	100	4	—
0,05	95	95	0,52
0,015	87	87	0,46
0,012	81	81	0,39
0,01	60	60	0,32
0,009	54	54	0,21
0,008	49	49	0,19

3°) *Influence de la concentration en monomère :*

Concentration en amorceur 0,01 mole/l
Temps : 60 secondes

Concentration en monomère en mole/litre	Rendement en polymère (%)	(η) 100 ml/g
0,250	55	0,16
0,125	60	0,32
0,0625	71	0,52
0,0313	62	0,3

4°) *Influence du solvant :*

Nous avons fait des essais de polymérisation dans le toluène et dans des mélanges toluène-chlorure de méthylène.

Concentration en monomère 0,125 mole/l
Concentration en amorceur 0,05 mole/l
Temps : 60 secondes

Rapport molaire *chlorure de méthylène* / toluène	Rendement total en polymère (%)	Rendement en polymère soluble (%)	(η) 100 ml/g
0 (toluène pur)	17	17	0,11
1	72	72	0,28
2	90	90	0,35
2,6	100	100	0,39
3	100 totalement insoluble	0	—

II. - *Polymérisation par le tétrachlorure d'étain :*

Les polymérisations ont été faites à — 72° C dans le chlorure de méthylène.

Le fait dominant est ici une vitesse extrêmement faible.

Avec des concentrations en monomère et en amorceur égales respectivement à 0,5 mole/litre et 0,1 mole/litre, on a obtenu un rendement de 9 % en polymère insoluble dans le méthanol après trois heures de réaction, et un rendement de 11 % après dix sept heures. Tous les polymères obtenus sont solubles dans le benzène.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES SUR LES HOMOPOLYMÉRISATIONS

La polymérisation des méthyl-indènes est marquée essentiellement par un abaissement considérable des masses moléculaires par rapport à celles obtenues avec l'indène. Cet abaissement se retrouve lors de l'étude de la copolymérisation où on constate qu'il suffit de faibles quantités de méthyl-indène pour abaisser notablement la viscosité intrinsèque des copolymères par rapport à celle de l'indène.

Il semble que les effets stériques jouent un rôle très important; d'une part, la nette différence entre la polymérisation du méthyl - 1 indène et les polymérisations des méthyl - 2 indène et méthyl - 3 indène correspond à ce que l'on peut prévoir, le CH_3 ayant évidemment une influence stérique sur la polymérisation beaucoup plus grande s'il est sur un des atomes de carbone de la double liaison, que s'il est sur un atome de carbone adjacent; d'autre part, l'étude des modèles moléculaires (quelle que soit la prudence avec laquelle on doit la transporter sur le plan réel) montre qu'il est pratiquement impossible de faire se succéder plus de deux motifs méthyl - 3 indène.

Le cas du méthyl - 2 indène est particulier puisque ce monomère homopolymérise, mais seulement s'il est amorcé en présence d'un cocatalyseur (l'eau). D'une manière générale les phénomènes de cocatalyse sont certainement encore trop peu étudiés en amorçage cationique pour expliquer avec certitude la nécessité de ce cocatalyseur. Malgré tout, il n'est pas impossible que dans ce cas l'attaque se fasse par un proton et que la petite taille de ce cation lui permette d'initier là ou un autre cation serait stériquement empêché.

Le bi-indényle - 1,1' se polymérise assez bien puisque des viscosités supérieures à 1 ont pu être obtenues. La polymérisation de ce diène est marquée dans certains cas, par la formation de polymère tridimentionnel. On peut donc supposer qu'à partir d'une certaine masse moléculaire il se produit une ramification importante qui précéderait la formation du réseau tridimensionnel.

Le poly bi-indényle - 1,1' fond à température élevée 300-320°, nous avons donné les points de fusion du polymère et des co-polymères (p. 86). Ceci peut être en partie expliqué par la rigidité du motif. Cependant il faut noter que cette fusion s'accompagne inévitablement de décomposition.

COPOLYMÉRISATION DES MÉTHYL-1 MÉTHYL-2 et METHYL-3 INDÈNES AVEC L'INDÈNE

Les tableaux IV et VI donnent les résultats de la copolymérisation de l'indène avec respectivement les méthyl - 1, méthyl - 2 et méthyl - 3 indènes. Les copolymérisations ont été faites à — 72° C, avec une concentration molaire totale en monomère égale à 0,5 mole/litre et une concentration en amorceur égale à 0,05 mole/litre. Nous avons désigné par x et y les concentrations molaires respectives de l'indène et de chacun des méthyl-indènes exprimées en mole/litre.

Les rendements indiqués dans les tableaux représentent la partie précipitée par le méthanol. Cependant, par une évaporation supplémentaire du filtrat, nous avons à nouveau récupéré du polymère de masse moléculaire plus faible. Ceci permet de corriger les rendements des premiers essais qui deviennent égaux à 18 %, 36 % et 49 % dans le cas du méthyl - 2, indène et à 23 %, 43 % et 63 % dans le cas du méthyl - 3 indène.

On voit que pour les faibles concentrations en indène, le rendement en polymère est proportionnel à la quantité d'indène dans le mélange initial. Comme l'indène se polymérise beaucoup plus facilement que les méthyl-indènes, on peut faire l'hypothèse que tout l'indène a été incorporé dans le polymère. Dans ce cas, le pourcentage de méthyl - 2 indène est toujours très voisin de 60 % jusqu'à une teneur initiale en indène de 29 % pour laquelle il descend à 48 %.

Si l'on fait la même hypothèse dans le cas du méthyl - 3 indène, on trouve que le pourcentage de méthyl-indène est très voisin de 66 %, ce qui correspond à deux motifs méthyl-indène pour un motif indène.

Etude par spectographie infra-rouge des copolymères du méthyl - 2 indène et de l'indène

Nous avons dosé le méthyl - 2 indène contenu dans le copolymère en comparant la bande de déformation du méthyle située à 7,26 μ (1377 cm^{-1}) dans le polyméthyl - 2 indène et dans les copolymères (V. fig. VII).

Nous avons tout d'abord vérifié que cette bande de déformation du polyméthyl - 2 indène suit la loi de Beer Lambert. Le coefficient d'extinction molaire apparent est $\varepsilon = 22{,}4$ l $mole^{-1}$ cm^{-1}, ce qui nous permet de déterminer les concentrations en motifs méthyl - 2 indène dans le copolymère.

Nous avons aussi déterminé séparément les teneurs en méthyl-2 indène, des fractions de polymère précipitées par le méthanol et obtenues par évaporation, ce qui donne des valeurs assez voisines et nous permet d'obtenir la valeur moyenne. Celle-ci varie de 56 % à 58 % suivant les échantillons, ce qui vérifie l'hypothèse selon laquelle l'indène a été intégralement incorporé dans le copolymère.

(ceci pour les 3 premiers copolymères du tableau V).

Etude par spectographie infra-rouge des copolymères du méthyl-3 indène et de l'indène :

La détermination du pourcentage de méthyl-indène est ici beaucoup plus difficile et peut au mieux donner un ordre de grandeur. En effet, d'une part, le méthyl-3 indène ne s'homopolymérisant pas, nous n'avons pas de polymère de référence, d'autre part, le copolymère montre en plus de la bande du polyméthyl-3 indène située à 7,22 μ (1384 cm^{-1}), deux bandes situées à 7,16 μ (1397 cm^{-1}) et à 7,27 μ (1374 cm^{-1}) (voir fig. VII); qui sont donc selon toute vraisemblance des bandes du polyméthyl-2 indène. Il y aurait donc une isomérisation du méthyl-3 indène en méthyl-2 indène, sous l'action de l'acide de Lewis. (On peut évaluer que cette isomérisation porte sur environ 6 % des motifs). Une estimation approximative permet d'évaluer à environ 60 % la proportion des motifs méthyl-indène dans le copolymère.

L'abaissement de la masse moléculaire, dans le cas de la copolymérisation de l'indène avec les méthyl-indènes, est beaucoup plus accentué avec les méthyl-2 et méthyl-3 indènes qu'avec le méthyl-1 indène. Pour ce dernier, la viscosité intrinsèque décroît assez régulièrement lorsque la teneur en indène du mélange initial diminue. On peut remarquer que les courbes (fig. VI) donnant la viscosité intrinsèque en fonction de la fraction molaire de méthyl-indène contenue dans le mélange de départ, ne présentent pas de minimum ce qui semble indiquer l'absence de « transfert croisé ».

Dans le cas de la copolymérisation avec le méthyl-2 indène, et pour des fractions molaires d'indène allant jusqu'à 22 %, la proportion d'indène incorporée dans le copolymère reste sensiblement constante (environ 42 %). Ceci peut être interprété de la façon suivante : quand le cation terminal est porté par un motif indène, celui-ci fixe préférentiellement un motif méthyl-2 indène, par suite de l'effet de concentration qui est en faveur du méthyl-2 indène. Par contre, lorsque le cation terminal est porté par un motif méthyl-2 indène, les facteurs stériques l'emportent et il fixe préférentiellement un motif indène. Il est en effet probable que l'attaque du méthyl-2 indène se fait, comme pour les autres indènes, en position 2 de façon à former le cation en 3, ce qui donne la forme la mieux stabilisée par

résonance. Dans le cas de la copolymérisation de l'indène avec le méthyl - 3 indène, la proportion d'indène incorporée reste sensiblement constante et égale à 33 %, pour des teneurs en indène inférieures à 22 % dans le mélange initial, ce qui correspond à environ un motif indène pour deux motifs méthyl - 3 indène dans le copolymère. On voit, d'après les modèles moléculaires, que le méthyl - 3 indène peut former facilement un dimère, mais qu'on ne peut aller plus loin. L'indène jouerait donc en moyenne, tous les deux motifs méthyl - 3 indène, un rôle de « relai » permettant à la polymérisation de se poursuivre. Nous verrons plus loin que cette hypothèse est confirmée par notre détermination des rapports de réactivité.

TABLEAU IV

Copolymérisation du méthyl - 1 indène avec l'indène

x (moles par litre)	y (moles par litre)	$z = \frac{x}{y}$	Rendement en précipité (%)	(η) 100 ml/g
0	0,5	0	57	0,12
0,037	0,463	0,08	62	0,15
0,074	0,426	0,17	71	0,19
0,11	0,39	0,28	77	0,24
0,144	0,356	0,40	92	0,31
0,18	0,32	0,56	95	0,39
0,265	0,235	1,13	95	0,78
0,35	0,15	2,33	98	1,2
0,425	0,075	5,66	98	1,41
0,5	0	—	100	1,56

TABLEAU V

Copolymérisation du méthyl - 2 indène avec l'indène

x (moles par litre)	y (moles par litre)	$z = \frac{x}{y}$	(η) 100 ml/g	Rendement en précipité (%)	Rendement Global (%)
0	0,5	0	0	0	0
0,037	0,463	0,08	0,021	14	18
0,074	0,426	0,17	0,023	32	36
0,11	0,39	0,28	0,03	46	49
0,144	0,356	0,40	0,035	55	
0,18	0,32	0,56	0,044	62	
0,265	0,235	1,13	0,09	83	
0,35	0,15	2,33	0,18	92	
0,425	0,075	5,66	0,43	94	
0,5	0	—	1,56	100	

TABLEAU VI

Copolymérisation du méthyl-3 indène avec l'indène

x (moles par litre)	y (moles par litre)	$z = \frac{x}{y}$	(η) 100 ml/g	Rendement en précipité (%)	Rendement Global (%)
0	0,5	0	0	0	0
0,037	0,463	0,08	0,03	19	23
0,074	0,426	0,17	0,03	40	43
0,11	0,39	0,28	0,04	61	63
0,144	0,356	0,40	0,05	80	
0,18	0,32	0,56	0,055	85	
0,265	0,235	1,13	0,07	90	
0,35	0,15	2,33	0,1	92	
0,425	0,075	5,66	0,32	96	
0,5	0	—	1,56	100	

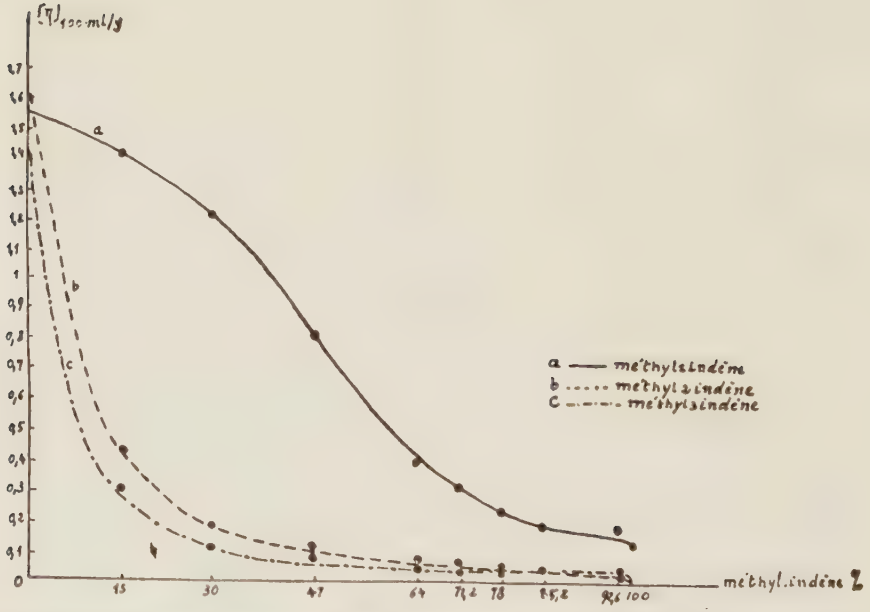
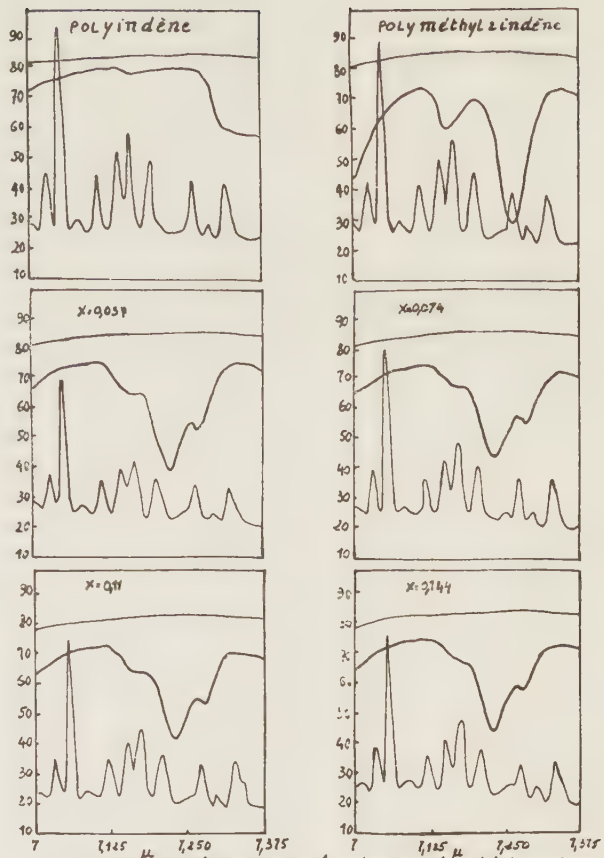
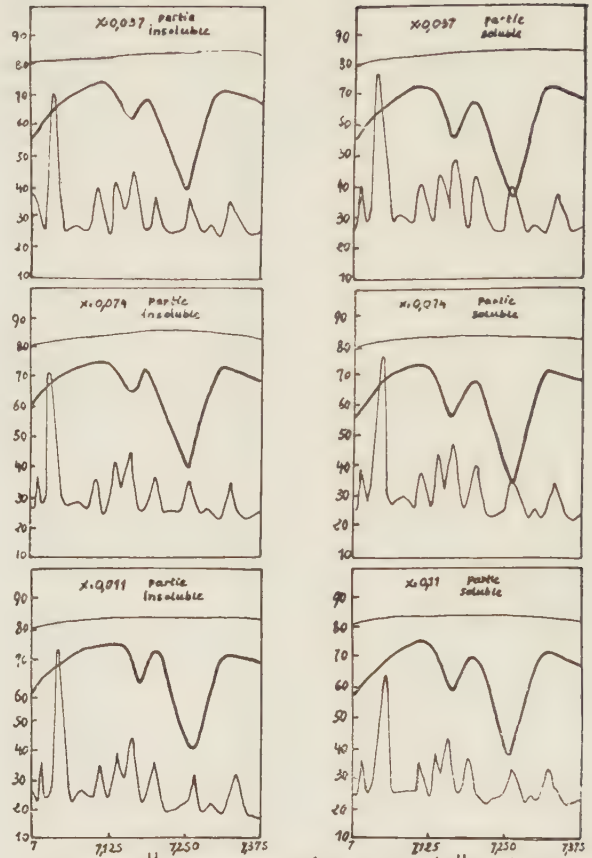


Fig. VI. - *Viscosité intrinsèque des copolymères de l'indène et des méthyl-indènes en fonction du pourcentage de méthyl-indène dans le mélange initial des monomères.*

Fig. VII



Spectres dans l'infrarouge du polyindène, du polyméthyl-2-indène et des copolymères de l'indène avec le méthyl-2-indène pour des concentrations molaires x en indène variables dans le mélange initial des monomères.



Spectres dans l'infrarouge des copolymères de l'indène avec le méthyl-2-indène, pour des concentrations molaires en indène x variables dans le mélange initial des monomères. [La courbe supérieure correspond au spectre du solvant (CCl$_4$) et la courbe inférieure à celui de la vapeur d'eau (référence).]

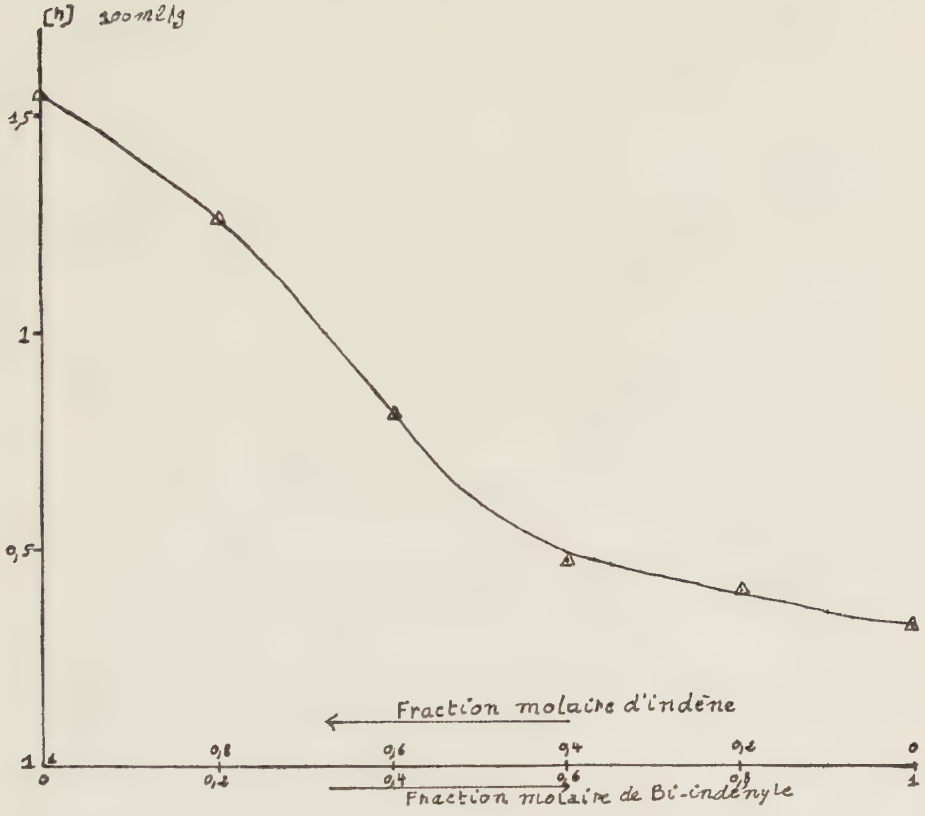
COPOLYMÉRISATION DE L'INDÈNE ET DU BI-INDÉNYLE - 1,1'

Nous avons opéré sur des solutions ayant une concentration *totale* en monomère de 0,25 mole/litre, pour une concentration en tétrachlorure de titane de 0,01 mole/litre et durant un temps de une minute. Température de réaction — 72° C.

Indène (mole/litre)	Bi-indényle (mole/litre)	Rendement en polymère précipité par le méthanol %	(η) 100 ml/g
0,25	0	100	1,55
0,2	0,05	100	1,26
0,15	0,1	82	0,81
0,1	0,15	71	0,47
0,05	0,2	63	0,40
0	0,25	41	0,32

Ces résultats sont représentés sur la courbe ci-dessous :

Fig. VIII. - *Copolymères Indène-Bi-indényle*



Nous avons relevé les points de fusion des différents copolymères. Les résultats sont donnés par le tableau n° VII. La fusion du bi-indényle s'accompagne toujours de décomposition. Pour les copolymères l'importance de cette décomposition diminue évidemment avec le taux en bi-indényle.

TABLEAU VII

Nature du polymère ou du copolymère		(η) 100ml/g	Zone de fusion	Observations
Poly bi - indényle pur		0,34	300 - 20	Jaunissement dès 270° C
		0,52	310 - 22	Jaunissement dès 270° C
		0,59	320 - 25	Jaunissement dès 270° C
		0,67	325 - 30	Jaunissement dès 280° C
Copolymères indène-bi-indényle Les concentrations sont exprimées en mole/l Les proportions données sont celles du mélange de départ Concentration en $TiCl_4$: 0,01 mole/1 Concentration totale en monomère : 0,25 mole/l Température — 72° C Temps de réaction : 60 secondes	Poly indène	1,55	250 - 55	Aucun jaunissement
	Indène 0,2 Bi-indényle 0,05	1,26	275 - 80	Jaunissement du liquide
	Indène 0,15 Bi-indényle 0,1	0,81	285 - 90	Jaunissement du liquide
	Indène 0,1 Bi-indényle 0,15	0,47	300 - 5	Jaunissement dès 290° C
	Indène 0,05 Bi-indényle 0,2	0,40	310 - 15	Jaunissement dès 280° C
	Poly bi-indényle pur	0,32	300 - 320	Jaunissement dès 270° C

DÉTERMINATION DES RAPPORTS DE RÉACTIVITÉ DES MÉTHYL-INDÈNES PAR RAPPORT A L'INDÈNE ET AU STYROLÈNE ET DE L'INDÈNE PAR RAPPORT AU STYROLÈNE

I) *Principe :*

Lorsque deux monomères M_1 et M_2 entrent en copolymérisation ils le font selon les équations :

$$\sim M_1^+ + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \sim M_1M_1^+$$
$$\sim M_1^+ + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \sim M_1M_2^+$$
$$\sim M_2^+ + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \sim M_2M_1^+$$
$$\sim M_2^+ + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \sim M_2M_2^+$$

Dans une première approximation on peut ne considérer que l'intervention du motif terminal sans tenir compte de l'influence de celui qui le précède.

Les fractions molaires dM_1 et dM_2 des monomères M_1 et M_2 qui entrent *à un instant donné* en réaction, sont alors reliées par l'équation :

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1 r_1 M_1 + M_2}{M_2 r_2 M_2 + M_1} \quad (1)$$

dans laquelle M_1 et M_2 sont les fractions molaires de monomère présentes à l'instant considéré et r_1 et r_2 les rapports de réactivité des deux monomères dans la polymérisation considérée, chacun d'eux est défini de la façon suivante : $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$, $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$. Ils sont donc une mesure de la préférence qu'a un cation à entrer en réaction avec son propre monomère ou avec le monomère antagoniste.

Cette équation n'est valable en toute rigueur qu'à un instant donné. Evidemment on est amené, dans la mise en application de cette relation à travailler sur un certain intervalle de temps. On

admet en général que, pour que cette formule soit applicable, le taux de transformation ne doit pas dépasser 10 %.

Les fractions molaires m_1 et m_2 de M_1 et M_2 contenues dans le copolymère au bout de cet intervalle de temps, sont alors données par la relation :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1} \quad (2)$$

dans laquelle M_1, M_2, r_1, r_2 conservent la même signification que précédemment.

Il existe plusieurs possibilités pour exploiter la formule (2). Une des plus intéressantes consiste à faire des mesures de m_1 et m_2 pour des fractions molaires M_1 et M_2 données et à reporter dans (2). On obtient alors une fonction linéaire en r_1 et r_2; en traçant les droites d'équations $r_2 = f(r_1)$ (obtenues pour chaque ensemble de valeurs m_1, m_2, M_1, M_2) on limite une zone polygonale qui donne à la fois la valeur de r_1 et r_2 et la précision de la mesure.

Un traitement plus complet de l'étude de la copolymérisation consiste à tenir compte de l'influence du motif adjacent au motif terminal (effet penultième), on aboutit alors à des formules plus complexes qui peuvent cependant se simplifier dans certains cas, ainsi que nous le verrons par la suite.

II) *Conditions expérimentales générales :*

Nous avons opéré à — 72° C avec des concentrations molaires totales en monomère de 0,5 mole par litre (égales à celles utilisées lors des différentes copolymérisations étudiées précédemment).

La concentration en tétrachlorure de titane est de 0,05 mole par litre. Les rendements donnés sont des rendements globaux (obtenus après évaporation de la solution).

Le dosage des fractions m_1 et m_2 a été fait par spectrographie infra-rouge. Nous avons utilisé la bande de déformation du groupe méthyle dans le cas des copolymérisations avec l'indène. Dans le cas des copolymérisations avec le styrolène, nous avons utilisé une bande de déformation du noyau benzénique de l'indène, la région des méthyles étant encombrée par des bandes du styrolène. Nous préciseront la position de ces bandes au cours de chacune des études particulières. Dans tous les cas, nous avons opéré avec un prisme en fluorure de calcium et un développement de 20 cm par micron. Les solutions ont toujours été faites dans le tétrachlorure de carbone mais les concentrations et l'épaisseur de la cuve étant différentes d'un cas à l'autre, nous les précisons chaque fois.

III) *Copolymérisation du méthyl-1 indène et de l'indène :*

Les mesures ont été faites avec une cuve d'épaisseur 1000 μ et des solutions de concentration 40 g/l; la bande de déformation du groupe méthyle utilisée est située à 7,27 μ (1375 cm^{-1}), la détermination de ε a donné $\varepsilon = 24$ l. $mole^{-1}$. cm^{-1}.

Dans le tableau suivant l'indice 1 se rapporte au méthyl-1 indène l'indice 2 à l'indène :

M_1	M_2	m_1	m_2	Pourcentage de mélange monomère polymérisé	Equation $r_2 = ar_1 + b$
0,84	0,16	0,53	0,47	9	$r_2 = 24{,}52\ r_1 - 0{,}58$
0,60	0,40	0,28	0,72	11	$r_2 = 5{,}8\ r_1 + 2{,}40$
0,51	0,49	0,22	0,78	9	$r_2 = 3{,}78\ r_1 + 2{,}66$
0,36	0,64	0,14	0,86	8	$r_2 = 1{,}9\ r_1 + 2{,}9$

La résolution graphique de ces équations donne les résultats suivants (voir figure n° IX)

$$r_1 = 0{,}14 \pm 0{,}02$$
$$r_2 = 3{,}18 \pm 0{,}05$$

IV) *Copolymérisation du méthyl-2 indène et de l'indène :*

Les mesures ont été faites avec une cuve de 1000 μ et des solutions de concentration 20 g/l; la bande de déformation du méthyle utilisée est située à 7,26 μ (1377 cm^{-1}). La détermination de ε donne : $\varepsilon = 22{,}4$ l. $mole^{-1}$. cm^{-1}.

Dans le tableau ci-dessous l'indice 1 se rapporte au méthyl-2 indène l'indice 2 à l'indène :

M_1	M_2	m_1	m_2	Pourcentage de mélange monomère polymérisé	Equation $r_2 = ar_1 + b$
0,775	0,225	0,57	0,46	8	$r_2 = 22{,}2\ r_1 - 0{,}12$
0,64	0,36	0,44	0,56	7	$r_2 = 4{,}54\ r_1 + 0{,}74$
0,39	0,61	0,31	0,69	7	$r_2 = 1{,}01\ r_1 + 0{,}94$
0,21	0,79	0,175	0,825	8	$r_2 = 0{,}35\ r_1 + 0{,}99$

La résolution graphique de ces équations donne les résultats suivants : (fig. IX).

$$r_1 = 0{,}052 \pm 0{,}004$$
$$r_2 = 0{,}99 \pm 0{,}03$$

V) *Copolymérisation du méthyl - 1 indène avec le styrolène :*

Les mesures ont été faites avec une cuve de 3000 μ et une concentration de 40 g/l. On a utilisé une bande de substitution du noyau benzénique de l'indène située à 5,24 μ (1905 cm^{-1}). La détermination de ε a donné : $\varepsilon = 3{,}34$ l. $mole^{-1}$. cm^{-1}.

Dans le tableau suivant l'indice 1 se rapporte au méthyl - 1 indène l'indice 2 au styrolène :

M_1	M_2	m_1	m_2	Pourcentage de mélange monomère polymérisé	Equation $r_2 = ar_1 + b$
0,20	0,80	0,15	0,85	7	$r_2 = 0{,}35\ r_1 + 1{,}16$
0,40	0,60	0,27	0,73	5	$r_2 = 1{,}18\ r_1 + 1{,}1$
0,89	0,11	0,58	0,42	5	$r_2 = 47\ r_1 - 2{,}27$

La résolution graphique (figure IX) de ces équations donne les résultats suivants :

$$r_1 = 0{,}06 \pm 0{,}01$$
$$r_2 = 1{,}15 \pm 0{,}1$$

VI) *Copolymérisation du méthyl - 2 indène avec le styrolène :*

Les mesures ont été faites avec une cuve de 3000 μ et une concentration de 40 g/l. On a utilisé la bande de substitution du noyau benzénique de l'indène située à 5,24 μ (1905 cm^{-1}). La détermination de ε a donné : $\varepsilon = 2{,}04$ l. $mole^{-1}$. cm^{-1}.

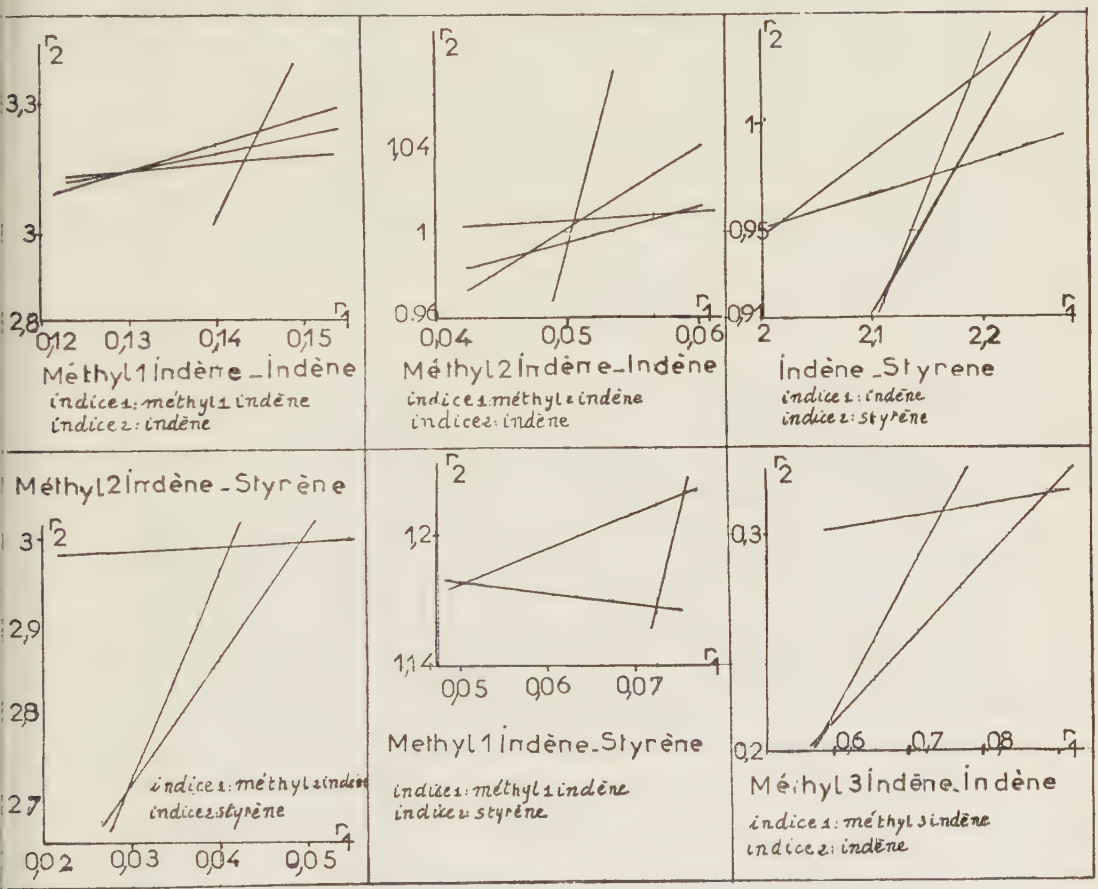
Dans le tableau suivant l'indice 1 se rapporte au méthyl - 2 indène et l'indice 2 au styrolène.

M_1	M_2	m_1	m_2	Pourcentage de mélange monomère polymérisé	Equation $r_2 = ar_1 + b$
0,27	0,73	0,10	0,90	7	$r_2 = 0{,}83\ r_1 + 2{,}96$
0,58	0,42	0,27	0,73	6	$r_2 = 14\ r_1 + 2{,}30$
0,80	0,20	0,40	0,60	7	$r_2 = 24\ r_1 + 2$

La résolution graphique (fig. IX) de ces équations donne les résultats suivants :

$$r_1 = 0{,}038 \pm 0{,}015$$
$$r_2 = 2{,}84 \pm 0{,}2$$

Fig. IX



VII) *Copolymérisation du styrolène avec l'indène :*

Les mesures ont été faites avec une cuve de 3000 μ et une concentration de 40 g/l. On a utilisé la bande de substitution du noyau benzénique située à 5,24 μ (1905 cm^{-1}). La détermination de ε a donné : $\varepsilon = 2{,}64$ l. $mole^{-1}$. cm^{-1}.

Dans le tableau suivant l'indice 1 se rapport à l'indène, l'indice 2 au styrolène :

M_1	M_2	m_1	m_2	Pourcentage de mélange monomère polymérisé	Equation $r_2 = ar_1 + b$
0,18	0,82	0,20	0,80	8	$r_2 = 0{,}17\ r_1 + 0{,}61$
0,36	0,64	0,45	0,55	8	$r_2 = 0{,}38\ r_1 + 0{,}13$
0,60	0,40	0,64	0,36	10	$r_2 = 0{,}9\ r_1 - 0{,}93$
0,70	0,30	0,82	0,18	10	$r_2 = 1{,}28\ r_1 - 1{,}78$

La résolution graphique (fig. IX) de ces équations donne les résultats suivants :

$$r_1 = 2{,}16 \pm 0{,}15$$
$$r_2 = 0{,}97 \pm 0{,}07$$

VIII) *Copolymérisation du méthyl-3 indène avec l'indène :*

Nous trouvons dans le cas de ce monomère une complication expérimentale par rapport aux cas précédents :

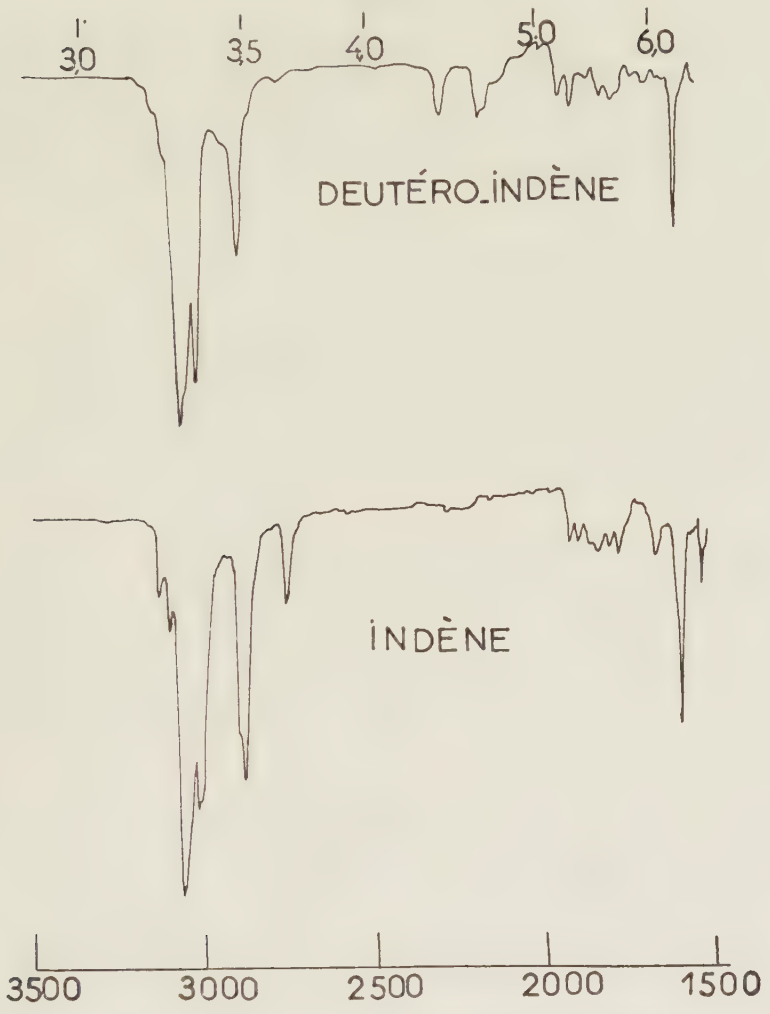
L'absence d'homopolymère du méthyl-3 indène, l'isomérisation du monomère au cours de la polymérisation, l'impossibilité d'utiliser les bandes du noyau benzénique de l'indène (présente dans les deux monomères) ont obligé à avoir recours à une deutération du monomère. Le remplacement de l'hydrogène par du deutérium introduit évidemment un effet isotopique, mais nous verrons dans la partie expérimentale que l'essentiel de la substitution se fait en 1 (80 %) position pour laquelle l'effet isotopique doit être nettement moindre qu'en 3.

a) *Préparation du deutéro-indène :*

Nous avons opéré en décomposant de l'indényl-sodium par l'eau lourde. L'indényl-sodium a été préparé par la technique habituelle, mais pour éviter qu'il reste de l'indène nous avons fait six lavages à l'heptane bouillant; en opérant sous azote pur, nous avons ajouté un excès de 50 % d'eau lourde sur la quantité stoechiométrique. Le degré de pureté de l'eau lourde était 99,97 % : après filtration et distillation nous avons obtenu du deutéro-indène.

b) *Etude du deutéro-indène :*

Fig. X



Le composé a pour indice $n_D^{25} = 1{,}5731$. L'étude du spectre infrarouge du monomère apporte des renseignements importants sur celui-ci et aide à l'interprétation du spectre de l'indène (fig. X).

Nous n'avons pas fait une étude complète de ce spectre, mais seulement des bandes qui nous intéressaient, cependant il est certain que l'utilisation de la deutération serait un moyen puissant pour l'attribution du spectre de l'indène.

Le spectre infra-rouge du deutéro-indène comparé à celui de l'indène normal, montre d'abord la disparition (ou la diminution en intensité) de nombreuses bandes.

Nous nous sommes d'abord intéressés aux vibrations de valence du CH_2. Les bandes antisymétrique : 3,46 μ (2887 cm^{-1}) et symétrique : 3,61 μ (1771 cm^{-1}) doivent être diminuées en intensité puisque une partie des CH_2 ont été transformés en CHD, cependant, il faut remarquer qu'il apparait en même temps un hydrogène tertiaire $-\overset{\displaystyle D}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-H$ qui va donner une bande située sensiblement au même endroit que la bande antisymétrique; on doit donc s'attendre à une diminution plus forte de la bande symétrique que de la bande antisymétrique, ce que l'on observe. La diminution de la bande symétrique située à 3,60 μ (2777 cm^{-1}) peut donc être utilisée pour doser le deutéro - 1 indène, puisque cette diminution n'est altérée par aucun autre phénomène, pour cette bande $\varepsilon = 6{,}02$ l. $mole^{-1}$. cm^{-1}. Le dosage des deux isomères donne 80 % de dérivé 1 et 20 % de dérivé 3.

D'autre part, les vibrations de valence des bandes C - D donnent deux bandes situées à 4,37 μ (2290 cm^{-1}) et 4,59 μ (2175 cm^{-1}). Nous avons attribué la première (4,37 μ) à la liaison $=\overset{|}{C}-D$ éthylénique et la deuxième (4,59 μ) à la liaison $-\overset{\displaystyle |}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-D$ secondaire, puisque dans le cas des liaisons C - H analogues, ces bandes sortent avec la fréquence la plus élevée pour la vibration éthylénique.

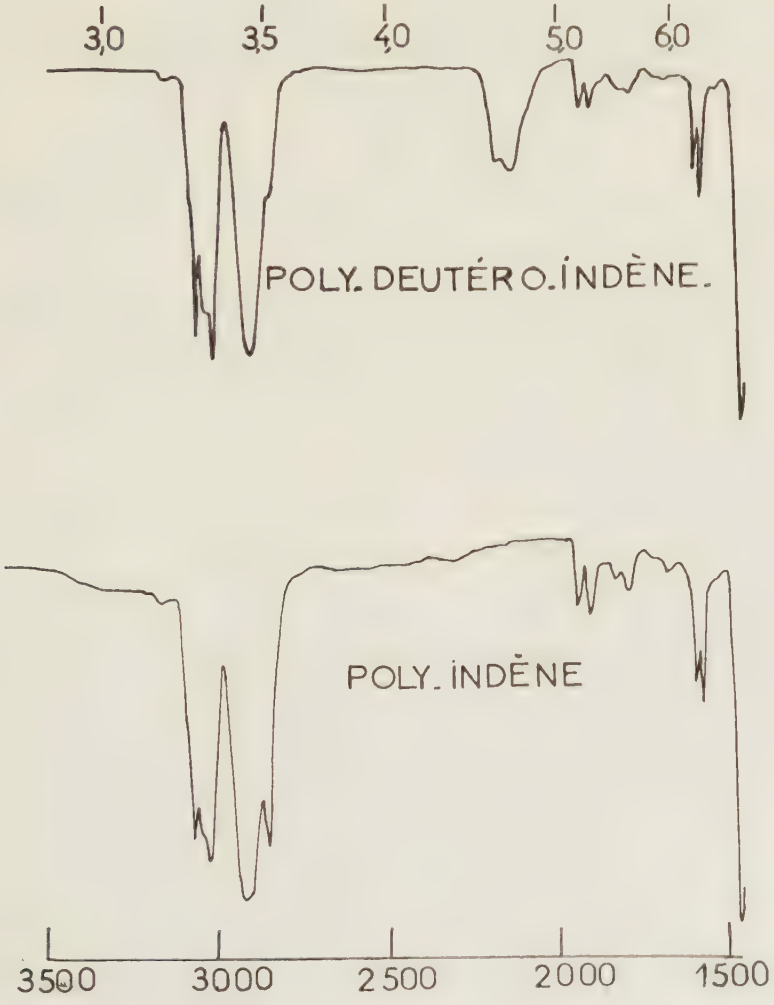
c) *Etude du poly deutéro-indène :* (fig. XI).

Nous avons maintenant non plus un $=\overset{|}{C}-D$ éthylénique et un $-\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-D$ secondaire, mais un $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-D$ tertiaire et un $-\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-D$ secondaire.

Si on se place dans l'hypothèse d'une indépendance totale des liaisons C - D et des liaisons C - H on devra avoir une bande commune pour les deux C - D (tertiaire et secondaire) puisque ceux-ci occupent des positions identiques dans le polymère. A vrai dire il y a un léger couplage d'où une légère différence entre les deux bandes qui se

marque par deux maxima situés à 4,56 μ (2197 cm^{-1}) et 4,68 μ (2137 cm^{-1}). Nous avons utilisé ce groupe de bandes pour doser la quantité de deutéro-indène incorporée dans chacun des copolymères. Nous avons obtenu une précision convenable en comparant la hauteur au niveau du point médian, et en prenant comme ligne de base, non pas le solvant, mais une solution dans ce solvant de polyindène ordinaire à la même concentration. Ainsi nous avons tenu compte du fond de diffusion dû aux chaînes polyindéniques. Le coefficient d'extinction molaire apparent est $\varepsilon = 5{,}70$ l. $mole^{-1}$. cm^{-1}. La vérification de la loi de Beer-Lambert a été convenable.

Fig. XI



Les résultats sont groupés dans le tableau ci-contre, dans lequel l'indice 1 se rapporte au méthyl - 3 indène et l'indice 2 à l'indène.

M_1	M_2	m_1	m_2	rendement global (%)	$r_2 = \frac{M_1}{M_2}\left[\frac{m_2}{m_1}\left(1+\frac{M_1}{M_2}r_1\right)-1\right]$
0,1	0,9	0,22	0,78	10	$r_2 = 0{,}28 + 0{,}043\ r_1$
0,37	0,63	0,50	0,50	8	$r_2 = 0{,}36\ r_1$
0,44	0,56	0,54	0,46	7	$r_2 = -0{,}10 + 0{,}55\ r_1$
0,63	0,37	0,60	0,40	9	$r_2 = -0{,}58 + 2{,}02\ r_1$

La résolution graphique (figure IX) de ces équations donne les résultats suivants :

$$r_1 = 0{,}72 \pm 0{,}15$$

$$r_2 = 0{,}25 \pm 0{,}05$$

La droite $r_2 = -0{,}58 + 2{,}02\ r_1$ est rejetée hors du graphique.

IX) *Discussion des résultats obtenus :*

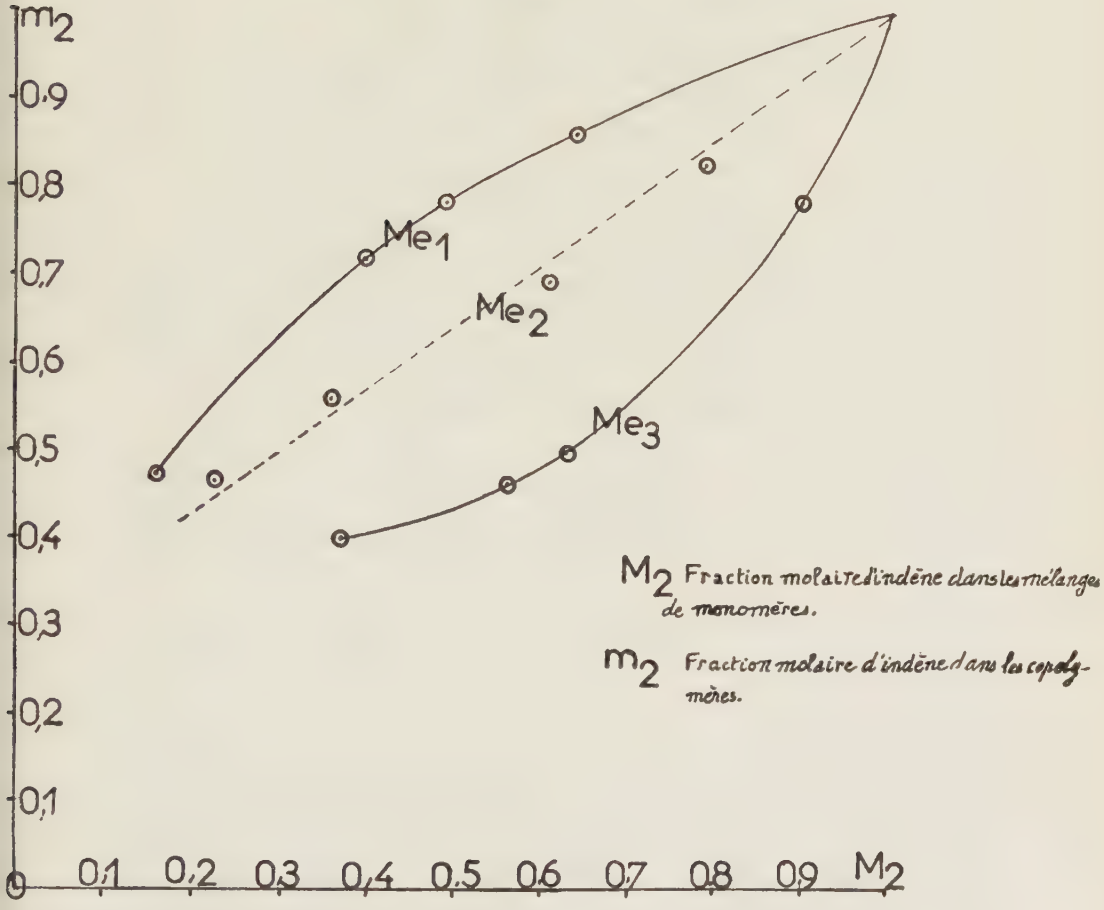
Si nous rassemblons les rapports de réactivité trouvés pour les différents couples de monomères nous obtenons le tableau suivant, dans lequel l'indice 1 se rapporte au premier corps nommé :

Monomères	r_1	r_2
Méthyl - 1 indène - indène	0,14 ± 0,02	3,18 ± 0,05
Méthyl - 2 indène - indène	0,052 ± 0,004	0,99 ± 0,03
Méthyl - 3 indène - indène	0,72 ± 0,15	0,25 ± 0,05
Méthyl - 1 indène styrolène	0,06 ± 0,01	1,15 ± 0,1
Méthyl - 2 indène styrolène	0,038 ± 0,015	2,84 ± 0,2
Indène - styrolène	2,16 ± 0,15	0,97 ± 0,07

Nous voyons qu'en employant la méthode classique le rapport de réactivité $r_1 = \frac{k\ Me\ Me}{k\ Me\ I}$ est inférieur à 1 dans le cas du méthyl - 3 indène ($r_1 = 0{,}72$); cependant l'incorporation d'environ deux motifs méthyl - 3 indène pour un motif indène dans les copolymères indique que le méthyl-indène peut se fixer facilement sur son propre cation. D'autre part, la proportion de méthyl-indène incorporée dans

le copolymère est plus élevée dans le cas du méthyl - 3 indène que dans le cas du méthyl - 2 indène (pour des concentrations initiales égales). L'ordre général des réactivités :

Fig. XII



Méthyl - 3 indène> Méthyl - 2 indène> Méthyl - 1 indène ressort nettement des courbes donnant les compositions molaires des copolymères en fonction des compositions molaires des mélanges réactionnels (figure XII). Il en résulte qu'on aurait pu s'attendre à une réactivité plus grande du méthyl - 3 indène (par rapport à l'indène) vis à vis du cation méthyl - 3 indène; c'est-à-dire qu'on aurait pu s'attendre à ce que r_1 soit supérieur à 1.

En réalité l'influence d'un effet pénultième est à priori évidente dans le cas de la polymérisation de monomères fortement substitués. Il faut alors considérer non plus quatre, mais huit constantes de

vitesse. En désignant par M les motifs méthyl-indène et par I le motif indène en a huit équations :

$$\sim MM^{+}_{+} M \xrightarrow{K_{MMM}} \sim MMM^{+}$$
$$\sim MM^{+}_{+} I \xrightarrow{K_{MMI}} \sim MM\,I^{+}$$
$$\sim IM^{+}_{+} M \xrightarrow{K_{IMM}} \sim I\,MM^{+}$$
$$\sim IM^{+}_{+} I \xrightarrow{K_{IMM}} \sim I\,M\,I^{+}$$
$$\sim MI^{+}_{+} M \xrightarrow{K_{MIM}} \sim M\,I\,M^{+}$$
$$\sim MI^{+}_{+} I \xrightarrow{K_{MII}} \sim M\,I\,I^{+}$$
$$\sim II^{+}_{+} M \xrightarrow{K_{IIM}} \sim I\,I\,M^{+}$$
$$\sim II^{+}_{+} I \xrightarrow{K_{III}} \sim I\,I\,I^{+}$$

Ceci introduit quatre rapports de réactivité :

$$r_1 = \frac{k\,M\,M\,M}{k\,M\,M\,I}, \qquad r'_1 = \frac{k\,I\,M\,M}{k\,I\,M\,I}, \qquad r_2 = \frac{k\,I\,I\,I}{k\,I\,I\,M} \quad \text{et} \quad r'_2 = \frac{k\,M\,I\,I}{k\,M\,I\,M}$$

Ces quatre rapports de réactivité sont liés par la formule (58) :

$$\frac{dM}{dI} = \frac{m}{i} = \frac{1 + r'_1 \dfrac{M}{I} \;\dfrac{r'_1 M + I}{r'_1 M + I}}{1 + r'_2 \dfrac{I}{M} \;\dfrac{r_2 I + M}{r'_2 I + M}}$$

Les rapports de réactivité r_2 et r'_2 représentent la préférence relative de l'indène (par rapport au méthyl-indène) pour une addition sur un même carbocation indène. Dans le cas de r_2 ce cation est précédé d'un motif indène, dans le cas de r'_2 il est précédé d'un motif méthyl-indène. On doit avoir $r_2 < r'_2$ si un effet stérique intervient, mais on peut supposer que cet effet stérique n'est pas considérable, car le motif indène joue le rôle de « tampon » entre deux motifs méthyl-indène, et qu'il ne perturbe pas sensiblement le rapport des vitesses d'addition. On aurait donc $r_2 = r'_2$.

Par contre, les rapports de réactivité r_1 et r'_1 doivent être à priori assez différents car ils font intervenir une succession de motifs méthyl-indène. Un cas particulièrement net est celui du méthyl-3 indène, pour lequel l'homopolymérisation ne se produit pas, ce qui montre que $k\,M\,M\,M$ est voisin de zéro ou égal à zéro. Dans ces conditions $r_1 = 0$. Par contre, la formation d'un copolymère riche en méthyl-indène montre que r'_1 devrait être supérieur à 1.

Si donc on admet que $r_1 = O$ et $r'_2 = r_2$ l'équation se simplifie en :

$$r'_2 = \frac{M}{I}\left(\frac{i}{m} - 1\right) + \frac{M\,i}{I\,m}\,\frac{r'_1\,M}{r'_1\,M + I}$$

A chaque résultat expérimental correspondra donc une hyperbole $r'_2 = f(r'_1)$ et la zone d'intersection de ces différentes courbes donnera r'_1 et r'_2 avec la précision de la détermination.

X) Détermination de r'_1 et r'_2 :

1°) *Cas du méthyl-3 indène :*

r'_1 représente la réactivité relative du méthyl-3 indène par rapport à l'indène vis à vis d'un même carbocation méthyl-3 indène; r'_2 représente la réactivité relative de l'indène par rapport au méthyl-3 indène vis à vis d'un même carbocation indène.

Les différentes hyperboles sont données par le tableau suivant :

M	I	m	i	Rendement Global (%)	$r'_2 = \frac{M}{I}\left(\frac{i}{m} - 1\right) + \frac{M\,i}{I\,m}\,\frac{r'_1\,M}{r'_1\,M + I}$
0,1	0,9	0,22	0,78	10	$r'_2 = 0{,}28 + \frac{0{,}043\ r'_1}{1 + 0{,}11\ r'_1}$
0,37	0,63	0,50	0,50	8	$r'_2 = \frac{0{,}36\ r'_1}{1 + 0{,}6\ r'_1}$
0,44	0,56	0,54	0,46	7	$r'_2 = -0{,}10 + \frac{0{,}55\ r'_1}{1 + 0{,}8\ r'_1}$
0,63	0,37	0,60	0,40	9	$r'_2 = -0{,}58 + \frac{2{,}02\ r'_1}{1 + 1{,}7\ r'_1}$

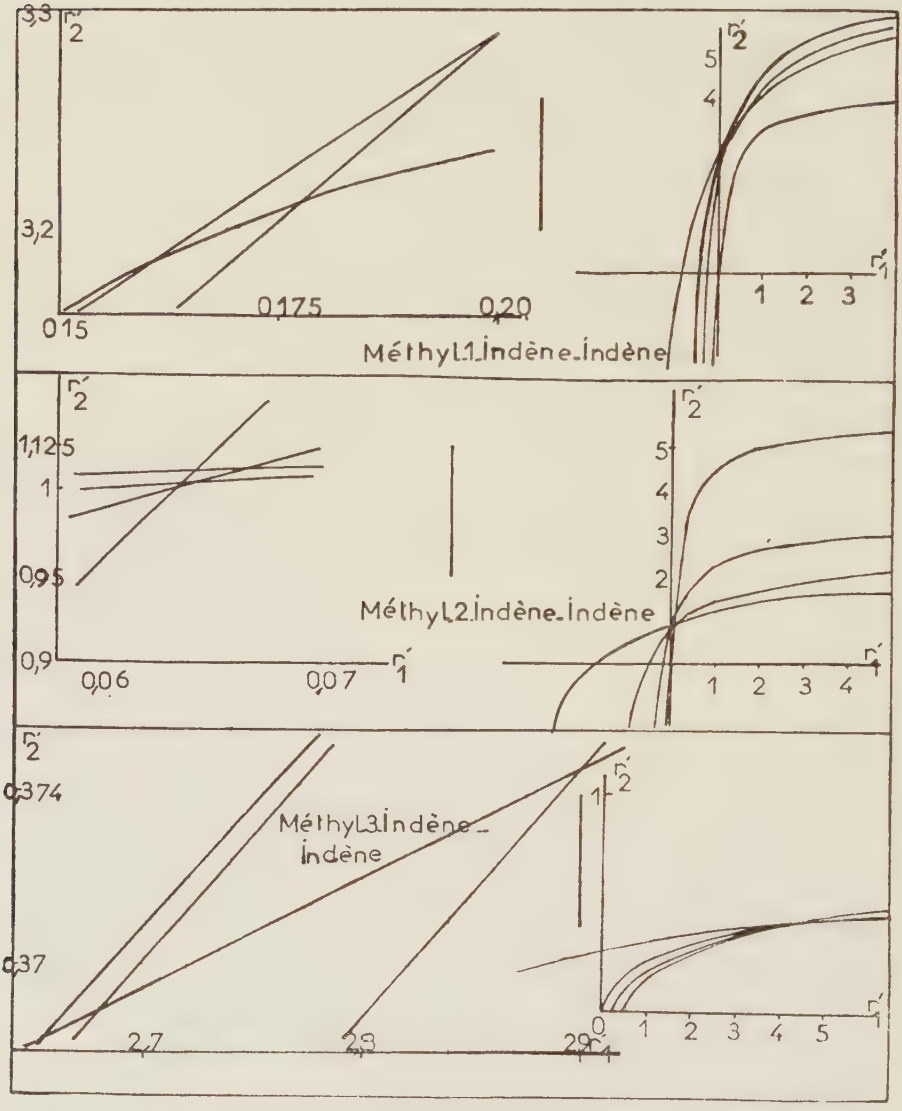
La résolution graphique de ces équations (figure XIII) donne :

$$r'_1 = 2{,}80 \pm 0{,}25$$
$$r'_2 = 0{,}375 \pm 0{,}015$$

(soit une erreur de 9 % sur r'_1 et 4 % sur r'_2)

On voit que la réactivité du méthyl - 3 indène est environ trois fois plus grande que celle de l'indène, à la fois vis à vis du cation méthyl - 3 indène et du cation indène.

Fig. XIII



2°) *Cas des méthyl - 1 indène et méthyl - 2 indène :*

Lorsqu'on applique la formule (2) au cas des méthyl - 1 indène et méthyl - 2 indène on obtient les résultats suivants :

a) *Méthyl-1 indène :*

M	I	m	i	$r'_2 = \frac{M}{I}\left(\frac{i}{m} - 1\right) + \frac{M\,i}{I\,m}\,\frac{r'_1\,M}{r'_1\,M + I}$
0,84	0,16	0,53	0,47	$r'_2 = -0,58 + \frac{24,52\ r'_1}{5,25\ r'_1 + 1}$
0,60	0,40	0,28	0,72	$r'_2 = 2,40 + \frac{5,8\ r'_1}{1,5\ r'_1 + 1}$
0,51	0,49	0,22	0,78	$r'_2 = 2,66 + \frac{3,78\ r'_1}{1,04\ r'_1 + 1}$
0,36	0,64	0,14	0,86	$r'_2 = 2,9 + \frac{1,90\ r'_1}{0,56\ r'_1 + 1}$

La résolution graphique de ces équations (figure XIII) donne les résultats suivants:

$r'_1 = 0,18 \pm 0,02$
$r'_2 = 3,24 \pm 0,05$

b) *Méthyl-2 indène :*

M	I	m	i	$r'_2 = \frac{M}{I}\left(\frac{i}{m} - 1\right) + \frac{M\,i}{I\,m}\,\frac{r'_1\,M}{r'_1\,M + I}$
0,775	0,225	0,536	0,464	$r'_2 = -0,12 + \frac{22,2\ r'_1}{3,82\ r'_1 + 1}$
0,64	0,36	0,44	0,56	$r'_2 = 0,74 + \frac{4,54\ r'_1}{1,77\ r'_1 + 1}$
0,39	0,61	0,31	0,69	$r'_2 = 0,94 + \frac{1,01\ r'_1}{0,64\ r'_1 + 1}$
0,21	0,79	0,175	0,825	$r'_2 = 0,99 + \frac{0,35\ r'_1}{0,27\ r'_1 + 1}$

La résolution graphique de ces équations (figure XIII) donne les résultats suivants :

$r'_1 = 0,065 \pm 0,002$
$r'_2 = 1 \pm 0,005$

c) *Discussion des valeurs obtenues :*

Les valeurs sont très voisines de celles obtenues en appliquant la formule classique, mais correspondent probablement à une meilleure appréciation des réactivités intrinsèques des monomères. Ceci est vraisemblablement dû au fait que, contrairement au cas du méthyl - 3 indène, les valeurs réelles de r_1 et r'_1 (qui seraient obtenues sans hypothèse simplificatrice) sont toutes deux faibles, ainsi que leur différence. Leur remplacement par une valeur unique conduit donc à une erreur relativement faible, contrairement au cas du méthyl - 3 indène pour lequel r'_1 est grand et r_1 égal à zéro.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES SUR LES COPOLYMÉRISATIONS

Ici encore le rôle joué par les effets stériques est extrêmement important.

Nous avons constaté que les résultats obtenus pour la détermination des rapports de réactivité par la méthode classique, ou en tenant compte de l'effet penultième ne diffèrent pas sensiblement dans le cas des copolymères des méthyl - 1 indène et méthyl - 2 indène en raison des faibles valeurs de r_1 et r'_1.

Par contre, dans le cas des copolymères du méthyl - 3 indène, r_1 et r'_1 sont très différents et il faut les prendre tous deux en considération pour expliquer la composition du copolymère.

La copolymérisation de l'indène et du méthyl - 1 indène ne présente pas de caractères particuliers, notons seulement la grande différence entre les deux rapports de réactivité : $\frac{k\,I\,I}{k\,I\,Me} = 3{,}18$ et $\frac{k\,Me\,Me}{k\,Me\,I} = 0{,}14$, l'indène est beaucoup plus réactif que le méthy - 1 indène avec le cation indényle et le cation méthyl - 1 indényle. Nous attribuons cette différence à un effet stérique, la position du groupement méthyle ne semblant pas devoir entraîner un effet inducteur important.

Lors de la copolymérisation du méthyl - 2 indène avec l'indène (et pour des taux en indène inférieurs ou égaux à 22 %), on observe un rendement proportionnel à la concentration en indène. On peut admettre que pour ces concentrations tout l'indène est incorporé dans le copolymère, dans ce cas le pourcentage de méthyl-indène est toujours très voisin de 60 %, jusqu'à une teneur en indène de 29 % pour laquelle il descend à 48 %. Ceci correspond en gros à l'alternance statistique d'un motif indène et d'un motif méthyl - 2 indène et est confirmé par l'étude de la composition des copolymères par spectrographie infra-rouge.

L'examen des rapports de réactivité $\frac{k\,I\,I}{k\,I\,Me} = 0{,}99$ et $\frac{k\,Me\,Me}{k\,Me\,I} = 0{,}055$ confirme cette déduction : il résulte en effet de ces rapports, que lorsque le cation terminal est porté par un motif indène celui-ci fixe indifféremment l'indène ou le méthyl - 2 indène, mais aux fortes concentrations en méthyl - 2 indène c'est naturellement ce corps qui

est fixé préférentiellement. Par contre, lorsque le cation terminal est porté par un motif méthyl - 2 indène, celui-ci fixe préférentiellement l'indène pour des raisons stériques. Ceci explique la tendance à l'alternance observée pour les faibles teneurs en indène.

Dans la copolymérisation du méthyl - 3 indène et de l'indène, on constate à nouveau que pour les concentrations en indène inférieures ou égales à 22 %, le rendement est proportionnel à la concentration en indène; en admettant comme précédemment que tout l'indène est incorporé on trouve un taux de 33 à 40 % d'indène dans le copolymère. Ceci correspond en gros à la présence d'un motif indène pour deux motifs méthyl - indène et est confirmé par l'analyse infra-rouge.

L'examen des rapports de réactivité $\frac{k\ I\ Me\ Me}{k\ I\ Me\ I} = 2{,}8$ et $\frac{k\ Me\ I\ I}{k\ Me\ I\ Me} = 0{,}37$ montre que le méthyl - 3 indène est beaucoup plus réactif que l'indène, ce qu'on pouvait attendre, par suite de l'effet inductif du CH_3. Le fait que l'on ne puisse fixer successivement plus de deux motifs de ce monomère est évidemment dû à l'encombrement stérique lié au CH_3. Ceci revient à dire que tous les deux motifs méthyl - 3 indène, l'indène joue un rôle de relai, afin de redémarrer la polymérisation du méthyl - 3 indène empêchée stériquement.

Si on veut classer les monomères par ordre de réactivité il faut considérer les valeurs de r'_1 et r'_2 qui tiennent compte de l'influence de l'effet pénultième. L'ordre de réactivité est le suivant.

Méthyl - 3 indène > indène > Méthyl - 2 indène > Méthyl - 1 indène.

Si on compare la réactivité du styrolène et celle du méthyl - 1 indène avec le cation styrolénique on constate qu'elles sont égales; par contre, le styrolène est plus réactif que le méthyl - 1 indène avec le cation méthyl - 1 indényle, ceci peut s'expliquer par l'effelt stérique du CH_3.

La comparaison de la réactivité du styrolène et de l'indène avec le cation styrolénique et le cation indényle amène cependant à une contradiction : le styrolène est moins réactif que l'indène avec le cation indényle, alors qu'il est aussi réactif que l'indène avec le cation styrolénique. Nous ne pouvons lever cette contradiction qu'en supposant qu'il y a un mécanisme différent pour les 2 réactions.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Originellement entrepris pour étudier la polymérisation des méthyl-indènes, ce travail s'est en fait développé sur deux voies différentes : d'une part, l'étude des monomères et des isomérisations qui les affectent, d'autre part, l'étude de leur polymérisation et de leur copolymérisation. A cela s'est ajoutée l'étude de la polymérisation et et de la copolymérisation du bi-indényle - 1,1', monomère pour lequel on retrouve l'étude générale de l'influence d'un substituant sur la polymérisation de l'indène, avec en plus le fait particulier que ce substituant est l'indène lui même.

L'étude des monomères au cours de laquelle de nombreux travaux sur le même sujet sont parus (14) (17) (46) (56) nous a permis non seulement de vérifier que nous nous adressions bien aux monomères purs (au moment où nous avons entrepris leur préparation, les indications à leur sujet étaient très divergentes) mais aussi de déterminer la composition de certains mélanges de méthyl - indènes auxquels mènent des réactions qui apparemment devraient donner le méthyl - 1 indène, (action d'un halogénure ou d'un sulfate d'alcoyle sur l'indényl-sodium ou le bromo-indényl magnésium). Les spectres infra-rouge nous ont permis de déterminer rapidement l'importance de l'isomérisation du méthyl - 1 indène en méthyl - 3 indène, par utilisation de la bande symétrique du groupe CH_2. Par usage de la résonance magnétique nucléaire nous avons pu non seulement confirmer ce que nous avait fait soupçonner la spectrographie infra-rouge lors de nos premières tentatives de préparation du méthyl - 1 indène, mais aussi préciser la structure des indanones et indanols intermédiaires. Certains de ces spectres (en particulier celui de la méthyl - 3 indanone - 1) présentent en outre un intérêt pour leur seul étude en résonance magnétique nucléaire. L'étude de l'isomérisation du méthyl - 1 indène en méthyl - 3 indène, nous a montré que celle-ci se faisait en milieu basique ce qui est en accord avec les travaux cités précédemment.

Pour déterminer les rapports de réactivité du méthyl - 3 indène avec l'indène, nous avons préparé du deutéro-indène; la spectrographie infra-rouge nous a permis de montrer qu'environ 80 % de la substitution se faisait en 1 et 20 % en 3. Il est d'ailleurs intéressant de signaler que (toutes choses égales par ailleurs) l'importance de l'isomérisation 1 $\rightsquigarrow$ 3 dans le cycle indénique semble augmenter avec la grosseur du groupe fixé; ainsi dans les mêmes conditions :

préparation d'un dérivé substitué par action d'un sel d'alcoyle sur l'indène sodé, les proportions fixées en 1 sont 80 % pour le deutérium, 20 à 25 % pour le groupe méthyle, quant au groupe éthyle, la quasi totalité en est fixée en 3.

La préparation du bi-indényle nous a amené à mettre au point deux synthèses, mais il semble que seule la deuxième (action du chlorure cuivrique sur le bromo-indényl-magnésium) soit à retenir; nous avons vérifié la structure de ce monomère par résonance magnétique nucléaire et par spectrographie infra-rouge : on obtient le composé 1,1' pur, le rendement élevé (95 %) semble montrer que l'isomérisation 1 ⟿ 3 ne se produit pas. Nous avons d'ailleurs préparé séparément le bi-indényle - 3,3' par deux méthodes différentes et le composé ainsi obtenu n'a jamais été mis en évidence dans les solutions mères du bi-indényle - 1,1'.

La polymérisation de ces divers monomères a été menée sous deux aspects différents et complémentaires : homopolymérisation et copolymérisation.

L'homopolymérisation a été marquée par un fait essentiel : abaissement considérable de la viscosité intrinsèque par rapport à celle de l'indène (abaissement qui va d'ailleurs jusqu'au stade dimère pour le méthyl - 3 indène).

La polymérisation du méthyl - 1 indène (ou du mélange de dérivés monométhylés obtenu par action de l'iodure de méthyle sur l'indène sodé) nous a permis de retrouver les mêmes lois que pour l'indène : influence favorable d'un abaissement de température du milieu de polymérisation, influence très faible du temps (sauf dans les polymérisations initiées par le tétrachlorure d'étain) existence de concentrations optima en monomère et en amorceur et classement des amorceurs en fonction de leur efficacité :

Trifluorure de bore > Tétrachlorure de titane > Tétrachlorure d'étain.

L'influence favorable de la constante diélectrique du milieu a été vérifiée de façon très nette : le remplacement du chlorure de méthylène par un hydrocarbure supprime toute polymérisation.

La polymérisation du méthyl - 2 indène nous a permis de mettre en évidence un phénomène cocatalytique assez net : le méthyl - 2 indène n'homopolymérise par le tétrachlorure de titane qu'en présence de traces d'eau; le fait qu'au dessous d'une certaine concentration en eau il n'y a formation que de dimères ou de trimères, laisse penser que la polymérisation se fait par un mécanisme différent quand il n'y a pas de cocatalyseur; la résonance magnétique nucléaire nous a permis de mettre au point une méthode de dosage de l'eau dans le chlorure de méthylène.

L'homopolymérisation du méthyl - 3 indène semble essentiellement donner des dimères et en cela elle a été précieuse, car elle nous a permis une étude plus complète dans le cas des copolymérisations.

Les essais de polymérisation du di-méthyl - indène et de l'éthyl-indène n'ont pas donné de polymère.

La polymérisation du bi-indényle s'est trouvée compliquée par deux facteurs : d'une part, l'introduction d'une deuxième double liaison amène la formation éventuelle de polymère tridimensionnel, d'autre part, le facteur temps joue ici un rôle très important puisqu'il influe à la fois, sur la viscosité intrinsèque des échantillons et sur la quantité de polymère tridimensionnel formée. Nous avons pu aussi mettre en évidence une concentration en monomère optimum; notons que le tétrachlorure d'étain se différencie nettement des autres amorceurs par le fait qu'il ne donne pratiquement aucune homopolymérisation.

Le poly bi-indényle est caractérisé par un point de fusion relativement élevé puisqu'il atteint 300 à 320°. Malheureusement il montre un jaunissement dès 260-80° et la décomposition accompagne inévitablement la fusion.

Les copolymérisations avec l'indène sont dans l'ensemble caractérisées par un abaissement très rapide de la viscosité intrinsèque des copolymères lorsque le taux de méthyl-indène incorporé croît. L'utilisation de la spectrographie infra-rouge nous a permis la détermination (au moins pour certaines concentrations en indène) des proportions respectives des deux monomères dans les copolymères et les hypothèses faites pour expliquer ces proportions (hypothèses basées essentiellement, rappelons le, sur des considérations stériques) ont été assez convenablement vérifiées par la détermination des rapports de réactivité. La concentration en méthyl-indène dans les copolymères a pu être déterminée en général assez facilement par analyse infra-rouge, que le comonomère soit le styrolène ou l'indène; seul le cas du méthyl - 3 indène, a nécessité la synthèse de deutéro-indène.

Des effets stériques interviennent dans la copolymérisation des trois méthyl-indènes. L'influence considérable de l'effet pénultième lié à un empêchement stérique a pu être mis en évidence dans le cas du méthyl - 3 indène.

En conclusion les méthyl-indènes se polymérisent plus difficilement que l'indène, mais par cela même ils sont des monomères intéressants pour l'étude des phénomènes généraux, car les études théoriques se trouvent en général simplifiées; en ce qui concerne le poly-bi-indényle 1,1' ses médiocres qualités mécaniques ne lui donnent pro-

bablement pas d'intérêt pratique comme homopolymère, mais comme il suffit de très faibles quantités de ce corps pour relever par copolymérisation la température de fusion d'un polymère, il y a là une application éventuelle intéressante.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. SCHMID et V. GUTMANN - J. Pol. Sci. (1948), *3*, 325.

(2) F. PASS, J. Pol. Sci. (1948), *3*, 327.

(3) G. S. WHITBY et M. KATZ - J. Am. Chem. Soc. (1928) *50*, 1160.

(4) H. STAUDINGER, ASHDOWN, BRUNNER, BRUSON, WHERLI - Hel. Chim. Acta (1929), *1*, 934.

(5) P. SIGWALT, B. F. (1959), 1. 235, 546.

(6) P. SIGWALT, - Symposium Int. de Chimie macromoléculaire, Moscou (juillet 1960), J. Pol. Sci. (1961), 52, 15-22.

(7) Y.G. OVERBERGER, M. PEARCE et O. TANNER - J. Am. Chem. Soc. (1958), *80*, 171-5.

(8) L. RUZICKA et E. PEYER - Helv. Chim. Acta (1935), *18*, 674-84.

(9) C.A. (1935), *29*, 5882 [7].

(10) K. N. CAMPBELL, B.K. CAMPBELL et M. J. Mc GUIRE - Proc. Indiana Acad. Sci. (1940), *50*, 87-93.

(11) W. E. PARHAM, H. E. REIFF, P. SWARTZENTRUBER. J. Am. Chem. Soc (1958), *78*, 1937-40.

(12) S. SHABTAI, E. M. LE WICKI et Herman PINES - J. Of. Organic Chemistry, (1962), *27*, 2618-21.

(13) Th. L. YARBORO, C. KARR Jr, and P. A. ESTEP - J. Of. Chem. Eng. Data (1961), *6*, 421-5.

(14) G. BERGSON et A. M. WEIDLER - Acta Chem. Scand. (1963), *17*, 862-4.

(15) A. R. HAWDON et I. J. LAWRENSON - Chemistry and Industry (1963), *17*, 1690-1.

(16) A. M. WEIDLER, B. MATHIASON et G. BERGSON - Arkiv kemi (1963), *21*, 17.

(17) H. CHRISTOL et F. PLENAT - Bull. Soc. Chim. (1962), 7, 1325.

(18) C. F. KOELSCH, H. HOCHMANN, C. D. LECLAIRE - J. Am. Chem. Soc. (1949), *71*, 1092.

(19) NYSTROM et BROWN - J. Am. Chem. Soc. (1947), *60*, 1197.

(20) J. VON BRAUN, O. KRUBER, E. DANTZIGER - Ber, (1916), *49*, 2652.

(21) WALLACH et BESCHKE - Ann. (1904), *336*, 1-8.

(22) J. READ et HURST - J. Chem. Soc. (1922), 2550.

(23) P. PFEIFFER et THUSNELDA HESS - J. Prakt. Chem. (1941), *158*, 315-20.

(24) L. S. WALTERS - Journal of the Society of Chemical Industry (1927), *46*, 152.

(25) M. MOUSSERON, R. JACQUIER, H. CHRISTOL - C. R. (1953) *236-1*, 927.

(26) ENGLISH et GREGORY - J. Am. Chem. Soc. (1947), *69*, 2120.

(27) Organic Syntheses, *41*, 53-55.

(28) MILLER et RHODE - Ber. (1890), *23*, 1883.

(29) ROSER - Ann. (1888), 247, 159.

(30) THIELE et RUDIGER - Ann. (1906), *347*, 281.

(31) STOERMER et LAAGE - Ber. (1900), *33*, 105.

(32) MARKWALD - Ber. (1900), *33*, 105.

(33) THIELE et BUNHER - Ann. (1905), *347*, 249-79.

(34) W. WISLICENUS et W. HENTRICH - Ann. (1924), *436*, 9-31.

(35) BRUHL - Ber. (1892), *25*, 173.

(36) P. AMAGAT - Bull. Soc. Chim. (1940), *41*, 1927.

(37) KENNETH L. RINHEART - J. R. et D. HYUSTAFSON - J. Of. Organic chemistry (1960) *25*, 1836.

(38) J. V. BRAUN et KIRSCHBAUM Ber, (1913), *46*, 3041-50.

(39) A. PLATTNER, A. FURST et K. JIRASCK - Helv. Chim. Acta (1947), *30*, 1091-1100.

(40) COLONGE et B. GARNIER- Bull, Soc. Chim. (1949).

(41) RODERICK A. BARNES et BURTON D. BEITCHMAN - J. Am. Chem. Soc. (1954), *76*, 5430-3.

(42) L. AMES, E. CHARTMAN et F. GRANT - J. Org. Chem. (1961) *26*, 1299-6300.

(43) J. O. HALFORD, R. W RAIFORD Jr et B. WEISMANN - J. Org. Chem. (1961) *26*, 1898-1901.

(44) Wm. WEBSTER et D. P. YOUNG - J. Chem. Soc (1956), *53*, 4785-91.

(45) L. M. ADAMS, R. J. LEE et F. T. WADSWORTH - J. Org. Chem. (1959) *24*, 1186-7.

(46) A. M. WEIDLER - Acta Chem. Scand. (1963), *17*, 2724-2734.

(47) C. A. (1918), *12*, 1880.

(48) J. VON BRAUN - Ber. (1917) *50*, 1659-61.

(49) V. GRIGNARD et Ch. COURTOT C. R. (1912), *154*, 362.

(50) Ch. COURTOT - Ann. Chim. (1915), *914*, 78.

(51) Ch. COURTOT - Ann. Chim (1915), *914*, 58.

(52) Ch. COURTOT - Ann. Chim. (1915), *914*, 168.

(53) B. J. E. EDWIGE et R.G. FOSTER - J. of the Chem. Soc. (1963), 590-2.

(54) E. MARECHAL, J. J. BASSELIER et P. SIGWALT - Bull. Soc. Chim. (1964) 1740.

(55) J. A. POPLE- W. G. SNEIDER et H. J. BERSTEIN. High resolution nuclear magnetic resonance. Mc GRAW HILL (1959).

(56) T. CUVIGNY et H. NORMANT. Bull. Soc. Chim. (1964) - 2000.

(57) F. J. SODAY - U.S.P. 2. 437, 278.

(58) G. E. HAM - J. Pol. Sci. (1960), *15*, 169-75.

SOMMAIRE

Introduction 11

Préparation et étude des monomères 13

Généralités 15

Méthyl - 1 indène 16

Méthyl - 2 indène 20

Méthyl - 3 indène 27

Essai de préparation du méthyl - 1 indène et des di et triméthyl indènes à partir de l'indène sodé 32

Essai de préparation du méthyl - 1 indène et de diméthylation de l'indène à partir du magnésien de l'indène 36

Monoéthylation de l'indène 39

Bi-indényle - 1,1' 40

Etude des spectres de résonance magnétique nucléaire des dérivés de l'indène 44

Conclusions générales sur l'étude des monomères 50

Polymérisations et Copolymérisations 53

Généralités 55

Polymérisation des méthyl - 1, méthyl - 2 et méthyl - 3 indènes. Introduction 58

Polymérisation du méthyl - 1 indène 59

Polymérisation du méthyl - 2 indène 62

Polymérisation du méthyl - 3 indène 65

Polymérisation du mélange méthyl - 3 indène, méthyl - 1 indène d'indice $n_D^{25} = 1{,}5612$ 66

Essai de polymérisation de l'indène diméthylé 73

Essai de polymérisation de l'indène monoéthylé 74

Polymérisation du bi-indényle - 1,1' 75

Conclusion générale sur les homopolymérisations .. 78

Copolymérisation des méthyl - 1, méthyl - 2 et méthyl - 3 indène avec l'indène 79

Copolymérisation de l'indène et du bi-indényle 1,1' .. 84

Détermination des rapports de réactivité des méthyl-indènes par rapport à l'indène et au styrolène et l'indène par rapport au styrolène 87

Conclusions générales sur les copolymérisations 103

Conclusion générale 105

Bibliographie 109

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

« APPLICATION DU MARQUAGE ISOTOPIQUE A LA CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE »

Vu et approuvé :

Paris, le 9 Mars 1965

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris

Jean ROCHE

Imprimerie LECERF - Dépôt légal - 2me trimestre 1965